

011395288 **Image available**

WPI Acc No: 1997-373195/199735

XRAM Acc No: C97-120302

Electron emitter for image-forming device - prepared by applying organic coating to electroconductive film with fissure and carbonising coating

Patent Assignee: CANON KK (CANON)

Inventor: YAMANOBE M

Number of Countries: 010 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
AU 9676436	A	19970703	AU 9676436	A	19961223	199735 B
EP 788130	A2	19970806	EP 96309547	A	19961224	199736
CA 2194044	A	19970629	CA 2194044	A	19961227	199746
JP 9237571	A	19970909	JP 96334124	A	19961213	199746
KR 97050003	A	19970729	KR 9675223	A	19961228	199909
AU 719571	B	20000511	AU 9676436	A	19961223	200031
KR 214393	B1	19990802	KR 9675223	A	19961228	200104
<u>US 6221426</u>	B1	20010424	US 96774009	A	19961226	200125

Priority Applications (No Type Date): JP 96334124 A 19961213; JP 95342153 A 19951228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
AU 9676436	A	115	H01J-001/30	
EP 788130	A2	E	H01J-009/02	
CA 2194044	A		H01J-009/02	Designated States (Regional): DE FR GB IT NL
JP 9237571	A	28	H01J-009/02	
KR 97050003	A		G09F-009/00	
AU 719571	B		H01J-001/30	Previous Publ. patent AU 9676436
KR 214393	B1		H01J-009/02	
US 6221426	B1		B05D-005/12	

Abstract (Basic): AU 9676436 A

An electron-emitting device includes an electroconductive film providing an emitter region and a pair of electrodes for applying a voltage to the film. The region is prepared by coating the film with an organic material, forming one or more fissures in the film either before or after coating, and then carbonising the coating at least by electrically energising the film. An image-forming device comprises an envelope within which is an electron source having multiple emitting devices prepared as above, and an image-forming member creating an image when irradiated by the electrons.

ADVANTAGE - Devices are obtained having large number of emitters giving very uniform level of electron emission with stable operation. Complex process controls not needed, nor is very high temperature processing. High yield.

Dwg.1A/20

Title Terms: ELECTRON; Emitter; IMAGE; FORMING; DEVICE; PREPARATION; APPLY; ORGANIC; COATING; ELECTROCONDUCTING; FILM; FISSURE; CARBONISE; COATING

Derwent Class: A35; A85; G06; L03; P42; P85

International Patent Class (Main): B05D-005/12; G09F-009/00; H01J-001/30; H01J-009/02

International Patent Class (Additional): H01J-003/02; H01J-019/24; H01J-031/12

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E05; A12-E; A12-L02A; G06-D03; G06-G18; L03-C02

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; H0011-R; H0328; L9999 L2391; L9999 L2108 L2095; M9999 M2108

M2095

002 018; P0577 D01; L9999 L2391; L9999 L2108 L2095; M9999 M2108 M2095; H0328

003 018; P0226 P0282-R D01 D18 F30; L9999 L2391; L9999 L2108 L2095;

M9999 M2108 M2095; H0328
004 018; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
H0000; L9999 L2391; L9999 L2108 L2095; M9999 M2108 M2095; P0088 ;
P0102
005 018; R24076 R24077 R01852 G3634 G3623 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31
D42 D50 D76 D86 F24 F29 F26 F34 H0293 P0599; H0328; L9999 L2391;
L9999 L2108 L2095; M9999 M2108 M2095
006 018; ND01; ND07; N9999 N7147 N7034 N7023; Q9999 Q7114-R; N9999
N6177-R; Q9999 Q7512; K9552 K9483; K9585 K9483; K9610 K9483; K9529
K9483
<02>
001 018; R00800 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D23 D22 D26 D31
D42 D51 D53 D58 D63 D73 D87 F47 F41 F89; R01126 G0340 G0339 G0260
G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; H0022 H0011;
P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2108 L2095; M9999
M2108 M2095; P0088
002 018; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0000;
M9999 M2175; P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2108
L2095; M9999 M2108 M2095; P0328 ; P0339
003 018; G1467 G1456 G1445 G4024 D01 D63 F41 F90 E00 D18-R D19 D18 D33
D76 D50 E19; H0011-R; H0293; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2108
L2095; M9999 M2108 M2095
004 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00799 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D23 D22 D26 D31
D42 D51 D53 D58 D63 D73 D86 F47 F41 F89; H0022 H0011; M9999 M2073;
L9999 L2391; L9999 L2108 L2095; M9999 M2108 M2095; P0464-R D01 D22
D42 F47; P1741 ; P0088
005 018; P1081-R F72 D01; H0293; M9999 M2073; M9999 M2108 M2095; L9999
L2391; L9999 L2108 L2095
006 018; R00800 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D23 D22 D26 D31
D42 D51 D53 D58 D63 D73 D87 F47 F41 F89; H0000; M9999 M2073; L9999
L2391; L9999 L2108 L2095; M9999 M2108 M2095; P0088
007 018; ND01; ND07; N9999 N7147 N7034 N7023; Q9999 Q7114-R; N9999
N6177-R; Q9999 Q7512; K9552 K9483; K9585 K9483; K9610 K9483; K9529
K9483
008 018; B9999 B4988-R B4977 B4740; K9814 K9803 K9790; Q9999 Q8684
Q8673 Q8606

Derwent Registry Numbers: 1779-U

(51)IntCL*

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H01J 9/02

H01J 9/02

B

審査請求 未請求 請求項の数43 OL (全28頁)

(21)出願番号 特願平8-334124

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日 平成8年(1996)12月13日

(72)発明者 山野辺 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平7-342153

(74)代理人 弁理士 山下 駿平

(32)優先日 平7(1995)12月28日

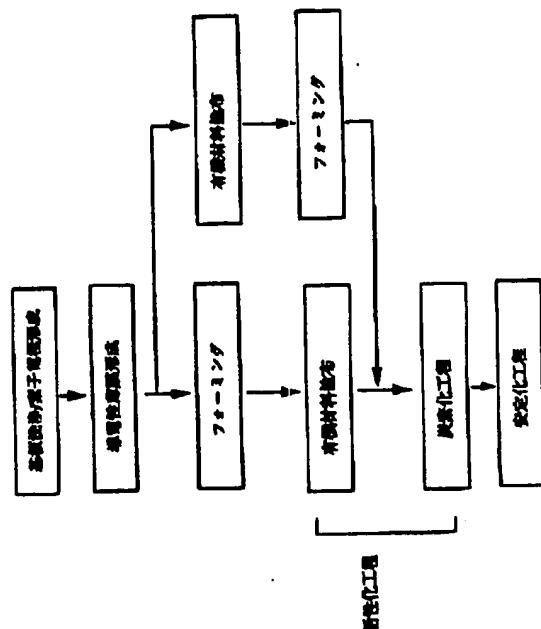
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】 電子放出素子の製造方法、及び、該製造方法を用いた電子源及び画像形成装置の製造方法、並びに、これらに用いられる製造装置

(57)【要約】

【課題】 電子放出特性が、より優れ、より安定な電子放出素子を製造するための方法及び、これにより性能の向上した電子源、画像形成装置の製造方法、及びこれに用いられる製造装置を提供する。

【解決手段】 電子放出部を有する導電性膜と、該導電性膜に電圧を印加する電極とを有する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部を形成する工程が、導電性膜に有機物質膜を付与する工程と、該導電性膜に少なくとも通電処理を行い該有機物質膜を炭素化する工程と、該炭素化する工程の前に該導電性膜に亀裂を形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子放出部を有する導電性膜と、該導電性膜に電圧を印加する電極とを有する電子放出素子の製造方法において、

前記電子放出部を形成する工程が、導電性膜に有機物質膜を付与する工程と、該導電性膜に少なくとも通電処理を行い該有機物質膜を炭素化する工程と、該炭素化する工程の前に該導電性膜に亀裂を形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記導電性膜に亀裂を形成する工程が、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の前に行われる請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項3】 前記導電性膜に亀裂を形成する工程は、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の後に行われる請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記有機物質膜を炭素化する工程が、該導電性膜への通電処理と該有機物質膜への加熱の双方を行う工程である請求項1～3のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からグラファイトを形成する工程である請求項1～4のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項6】 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からガラス状炭素を形成する工程である請求項1～4のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項7】 前記有機物質膜が、熱硬化性樹脂よりもなる請求項1～6のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項8】 前記熱硬化性樹脂は、フルフリールアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリルニトリル、レーヨンの中より選ばれる請求項7に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項9】 前記有機物質膜が、電子線重合レジストよりもなる請求項1～6のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項10】 前記電子線重合レジストは、メタクリル酸グリシルーアクリル酸エチル共重合体、ポリフタル酸ジアリル、アクリル酸グリシルースチレン共重合体、ポリイミド系ワニス、エポキシ化1,4-ポリブタジエン、ポリメタクリル酸グリシルの中から選ばれる請求項9に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項11】 前記導電性膜が、白金族、鉄族の中から選ばれる金属元素を含む請求項1～10のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項12】 前記導電性膜が、微粒子よりもなる請求項1～11のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項13】 前記電子放出素子は、表面伝導型電子放出素子である請求項1～12のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項14】 複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法において、前記電子放出素子が、請求項1～3のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項15】 外囲器と、該外囲器内に、複数の電子放出素子を有する電子源と、該電子源から放出される電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法において、

前記電子放出素子が、請求項1～13のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項16】 電子放出部を有する導電性膜と、該導電性膜に電圧を印加する電極とを有する電子放出素子の製造方法において、導電性膜に有機物質膜を付与する工程と、該導電性膜に少なくとも通電処理を行い該有機物質膜を炭素化する工程と、該炭素化する工程の前に該導電性膜に亀裂を形成する工程とを有する電子放出部を形成する工程と、更に、該電子放出素子を反応性ガスの存在雰囲気中にて加熱する工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項17】 前記反応性ガスは、酸素である請求項16に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項18】 前記加熱する工程は、大気中にて行われる請求項16に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項19】 前記加熱する工程は、酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中にて行われる請求項16に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項20】 前記加熱する工程は、大気圧下で行われる請求項18又は19に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項21】 前記加熱する工程は、減圧下で行われる請求項18又は19に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項22】 前記導電性膜に亀裂を形成する工程が、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の前に行われる請求項16～21のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項23】 前記導電性膜に亀裂を形成する工程が、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の後に行われる請求項16～21のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項24】 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該導電性膜への通電処理と該有機物質膜への加熱の双方を行う工程である請求項16～23のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項25】 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からグラファイトを形成する工程である請求項16～24のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項26】 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からガラス状炭素を形成する工程である請求項16～24のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項27】 前記有機物質膜が、熱硬化性樹脂よりなる請求項16～26のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項28】 前記熱硬化性樹脂は、フルフリールアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリルニトリル、レーヨンの中より選ばれる請求項27に記載の電子放出素子の製造方法。 10

【請求項29】 前記有機物質膜が、電子線重合レジストよりなる請求項16～26のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項30】 前記電子線重合レジストは、メタクリル酸グリシルーアクリル酸エチル共重合体、ポリファル酸ジアリル、アクリル酸グリシルースチレン共重合体、ポリイミド系ワニス、エポキシ化1,4-ポリブタジエン、ポリメタクリル酸グリシジルの中から選ばれる請求項29に記載の電子放出素子の製造方法。 20

【請求項31】 前記導電性膜が、白金族、銥族の中から選ばれる金属元素を含む請求項16～30のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項32】 前記導電性膜が、微粒子よりなる請求項16～31のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項33】 前記電子放出素子は、表面伝導型電子放出素子である請求項16～32のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項34】 複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法において、前記電子放出素子が、請求項16～33のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする電子源の製造方法。 30

【請求項35】 外囲器と、該外囲器内に、複数の電子放出素子を有する電子源と、該電子源から放出される電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が、請求項16～33のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項36】 前記加熱する工程は、前記外囲器を封着するための加熱工程によって行われる請求項35に記載の画像形成装置の製造方法。 40

【請求項37】 請求項15に記載の画像形成装置の製造方法を実施するための製造装置であって、前記有機物質膜を炭素化する工程を行う為のチャンバー室と、前記導電性膜に亀裂を形成する工程を行う為のチャンバー室とを有することを特徴とする製造装置。

【請求項38】 請求項35に記載の画像形成装置の製造方法を実施するための製造装置であって、前記有機物質膜を炭素化する工程を行う為のチャンバー室と、前記

導電性膜に亀裂を形成する工程を行う為のチャンバー室と、更に、該電子放出素子を反応性ガスの存在雰囲気中にて加熱する工程を行う為のチャンバー室とを有することを特徴とする製造装置。

【請求項39】 前記電子放出素子を反応性ガスの存在雰囲気中にて加熱する工程を行う為のチャンバー室と前記外囲器を封着する工程を行う為のチャンバー室とが同一のチャンバー室である請求項38に記載の製造装置。

【請求項40】 更に、前記外囲器を封着する工程を行う為のチャンバー室を有する請求項37～39のいずれかに記載の製造装置。

【請求項41】 更に、前記外囲器を構成する部材を予めペーリングする工程を行う為のチャンバー室を有する請求項37～40のいずれかに記載の製造装置。

【請求項42】 前記チャンバー室間を、製造部材を搬送するための搬送手段を有する請求項37～41のいずれかに記載の製造装置。

【請求項43】 前記有機物質膜を炭素化する工程を行う為のチャンバー室と前記導電性膜に亀裂を形成する工程を行う為のチャンバー室とが同一のチャンバー室である請求項37～41のいずれかに記載の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子放出素子の製造方法に関し、さらには、該製造方法を用いた電子源及び画像形成装置の製造方法、並びに、これらの製造方法に用いられる製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電子放出素子としては、大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子を用いた2種類のものが知られている。冷陰極電子放出素子には、電界放出型（以下、「FE型」という。）、金属／絶縁層／金属型（以下、「MIM型」という。）や、表面伝導型電子放出素子等がある。

【0003】 FE型の例としては、W. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956)、あるいは、C. A. Spindt, "PHYSICAL Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones" J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等に開示されたものが知られている。

【0004】 MIM型の例としては、C. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", J. Appl. Phys., 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0005】 表面伝導型電子放出型素子の例としては、

M. I. Elinson, Radio Eng. Electron Phys., 10, 1920, (1965) 等に開示されたものがある。

【0006】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等による SnO_2 薄膜を用いたもの、 Au 薄膜によるもの [G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)], $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜によるもの [M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの [荒木久他: 真空、第26巻、第1号、22頁 (1983)] 等が報告されている。

【0007】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な例として、前述の M. ハートウェルの素子構成を図20に模式的に示す。

【0008】図20において、1は基板、2、3は素子電極、4は導電性膜で、H型形状のパターンに、スパッタで形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部が形成される。尚、図中の素子電極間隔は0.5 mm～1 mm、W'は0.1 mmで設定されている。

【0009】従来、これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に導電性膜4を予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理によって電子放出部を形成するのが一般的であった。即ち、通電フォーミングとは、前記導電性膜4両端に、直流電圧あるいは非常にゆっくりとした昇電圧、例えば1V/分程度を印加通電し、導電性膜を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部を形成することである。

【0010】尚、電子放出部は、導電性膜4の一部に亀裂が発生しその亀裂付近から電子放出が行われる。前記通電フォーミング処理をした表面伝導型電子放出素子は、上述の導電性膜4に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより、上述の電子放出部より電子を放出せしめるものである。

【0011】前記表面伝導型電子放出素子において、本発明者は、表面伝導型電子放出素子の電子放出部に、炭素、あるいは、ないし、その化合物を、活性化工程と呼ぶ新規な製造方法によって形成することで、電子放出特性を著しく改善する提案を行なった (特開平7-235255号公報)。

【0012】ここで、活性化工程とは、前記表面伝導型電子放出素子の製造方法において、一対の電極と導電性膜とを形成した素子を、真空雰囲気の中に設置し、フォーミング工程を施した後、真空雰囲気中に、前記電子放出部に新たな堆積物と少なくとも共通の炭素を有する有

10

20

30

40

50

機材料気体を導入し、適宜選択されたパルス状の電圧を数分から数十分、印加することである。本工程は、電子放出素子の特性、即ち、電子放出電流 I_e が、電圧に対して、閾値を持ちながら、著しく増加し、改善される工程である。

【0013】一方、電子放出素子として用いられるものではないが、炭素材料の一般的形成法において、液相、気相、固相炭素化は、良く知られている方法である。例えば、気相炭素化では、メタン、プロパン、ベンゼンなどの炭化水素ガスを高温域に導入し、それらを気相で熱分解し、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維等を形成できることが知られている。また固相炭素化では、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化樹脂、セルロース、ポリ塩化ビニリデン等からガラス状炭素が得られることが知られている (稻垣道夫、P50～P80、炭素材料工学 (日刊工業新聞社))。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記活性化工程においては、次の様な問題点を生ずる場合があった。

【0015】問題点1. 前記活性化工程に伴うガスの導入においては、最適なガスの圧力で導入する必要があり、特に、導入ガスによっては、その圧力が、低圧であり、制御の問題があった。また、真空雰囲気と同程度の圧力の場合は、真空雰囲気に残存する水、酸素、CO、 CO_2 、水素等によって、活性化工程に要する時間が変動したり、電子放出部に堆積する物質の性状が異なる場合があった。このことは、電子放出素子を複数配列した電子源、あるいは、その電子源を用いた画像形成装置においては、複数の電子放出素子間での電子放出特性のばらつきの原因にもなった。特に、大型の画像形成装置においては、複数の一対の電極と導電性膜と該一対の電極と接続する配線等を形成した電子源基板と、蛍光体等からなるフェイスプレートとを数mm以下の距離を保つて、後述の支持枠、スペーサ等で保持しながら、高温で張り合わせて真空外囲器を形成した (封着工程と呼ぶ) 後、該配線より電圧を印加し、フォーミングや活性化工程等の工程を行なうために、前記活性化工程に伴うガスの導入は、該距離が小さいため、ガスに対するコンダクタنسが小さく、よって容器内全域にわたって、一定のガスの圧力を得るのに長時間を要する等製造上の問題があった。よってこれらのガスによる活性化方法に代わる別な方法が望まれていた。

【0016】一方、熱硬化樹脂よりガラス状炭素を得る例としてセルロースを原材料とする場合、セルロース粉末を水に分散させ遠心力をを利用して成形体とし、乾燥させ、その後 140 kg/cm^2 の圧力下で 500°C まで焼成、更に常圧下で $1300\text{--}3000^\circ\text{C}$ に加熱処理して作られる。熱分解の時点では、空隙が生成しているが、加熱温度の上昇とともに空隙が小さくなり、 150

0°C以上で加熱処理すると空隙は少量存在しているにすぎない（前記福垣道夫、P50～P80、炭素材料工学（日刊工業新聞社））。

【0017】成形体を得ることは、高温、加圧等の工程を経るなどの理由で、このような炭素材料の一般的な製造方法を上述の表面伝導型電子放出素子の活性化工程に単純に適用することは、困難であった。＜即ち、後述する導電性膜は、微粒子から成るため、高温にすると、導電性膜が凝集し、場合によっては、導電性がなくなってしまう（凝集した導電性膜材料が孤立した状態となり、電気的に接続されないために、導電性膜が高抵抗化する。）現象を起こしたり、加熱分解により炭素化を行なつたら電子放出部全体が覆われ、素子電流の増加を発生し、画像形成装置等に応用した場合、消費電力の増加を生ずる。>。

【0018】問題点2. 前記活性化工程を行った後、電子源の基板、あるいは、画像形成装置を構成する部材、例えば、蛍光体を有するフェイスプレートには、活性化工程で用いたガス、及び水、酸素、CO、CO₂、水素等が吸着されており、よって電子放出特性の安定化、及び、残存するガスによる放電等を防ぐには、該吸着されたガスなどを除去する必要があり、そのためには、真空中で、高温で長時間ベーリングする安定化工程が必要であった。また、この安定化工程は、電子放出素子、電子源、画像形成装置に用いられる部材の耐熱性によっては、加熱温度に制限を受けるため、必ずしも十分なものでない場合もあった。

【0019】問題点3. 画像形成装置においては、従来、複数の一対の電極と導電性膜と該一対の電極と接続する配線等を形成した電子源基板と、蛍光体等からなるフェイスプレートとを高温で張り合わせ、真空外周器を形成した（封着工程と呼ぶ）後、該配線より電圧を印加し、フォーミング、活性化工程等の工程を行った後、電子放出特性、画像特性を検査し、真空外周器を封止していた。これらの一連の工程においては、画像形成装置を組立てた後に前述の封着工程が行われるために、何らかの原因で、電子源基板において不良が発生した場合、画像形成装置そのものを全て、不良品とせねばならなくなるため、画像形成装置を高価なものにしていた。

【0020】更に、これら問題点を解決し、＜脱ガスした各部材への水、酸素、水素、CO、CO₂等の再吸着による再汚染のない＞一貫した画像形成装置の製造方法および製造装置が望まれていた。

【0021】【発明の目的】本発明は、電子放出特性が、より優れ、より安定な電子放出素子を製造するための方法を提供することを目的とする。

【0022】また、本発明は、複数の電子放出素子を有する、電子源並びに画像形成装置において、該電子放出素子間での電子放出特性のばらつきの低減した電子源、画像形成装置を製造するための方法を提供することを目

的とする。

【0023】また、本発明は、電子放出特性の向上のためになされる活性化工程を改善することによって、電子放出特性が、より優れ、より安定な電子放出素子、並びに、複数の電子放出素子を有し、該電子放出素子間での電子放出特性のばらつきの低減した電子源及び画像形成装置を製造するための方法を提供することを目的とする。

【0024】また、本発明は、電子放出特性の向上のためになされる活性化工程が、困難な制御工程を必要としない簡単な活性化工程である電子放出素子、電子源、画像形成装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0025】また、本発明は、極高温での加熱処理工程を必要としない電子放出素子、電子源、及び画像形成装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0026】また、本発明は、電子放出特性の向上のためになされる活性化工程、及び、電子放出特性の安定化と放電防止のためになされる安定化工程が、極高温での加熱処理を必要としない工程である電子放出素子、電子源、画像形成装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0027】また、本発明は、画像形成装置の製造において、歩留まりのより向上する製造装置の提供を目的とする。

【0028】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するための本発明は、以下の手段を有する。

【0029】(1) 電子放出部を有する導電性膜と、該導電性膜に電圧を印加する電極とを有する電子放出素子の製造方法において、前記電子放出部を形成する工程が、導電性膜に有機物質膜を付与する工程と、該導電性膜に少なくとも通電処理を行い該有機物質膜を炭素化する工程と、該炭素化する工程の前に該導電性膜に亀裂を形成する工程と、を有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【0030】(2) 前記導電性膜に亀裂を形成する工程が、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の前に行われる上記1に記載の電子放出素子の製造方法。

【0031】(3) 前記導電性膜に亀裂を形成する工程は、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の後に行われる上記1に記載の電子放出素子の製造方法。

【0032】(4) 前記有機物質膜を炭素化する工程が、該導電性膜への通電処理と該有機物質膜への加熱の双方を行う工程である上記1～3のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0033】(5) 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からグラファイトを形成する工程である上記1～4のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0034】(6) 前記有機物質膜を炭素化する工程

は、該有機物質膜からガラス状炭素を形成する工程である上記1～4のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0035】(7) 前記有機物質膜が、熱硬化性樹脂よりなる上記1～6のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0036】(8) 前記熱硬化性樹脂は、フルフリーアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリルニトリル、レーヨンの中より選ばれる上記7に記載の電子放出素子の製造方法。

【0037】(9) 前記有機物質膜が、電子線重合レジストよりなる上記1～6のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0038】(10) 前記電子線重合レジストは、メタクリル酸グリシジルーアクリル酸エチル共重合体、ポリフタル酸ジアリル、アクリル酸グリシジルースチレン共重合体、ポリイミド系ワニス、エポキシ化1,4-ボリブタジエン、ポリメタクリル酸グリシジルの中から選ばれる上記9に記載の電子放出素子の製造方法。

【0039】(11) 前記導電性膜が、白金族、鉄族の中から選ばれる金属元素を含む上記1～10のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0040】(12) 前記導電性膜が、微粒子による上記1～11のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0041】(13) 前記電子放出素子は、表面伝導型電子放出素子である上記1～12のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0042】(14) 複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法において、前記電子放出素子が、上記1～13のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする電子源の製造方法。

【0043】(15) 外囲器と、該外囲器内に、複数の電子放出素子を有する電子源と、該電子源から放出される電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が、上記1～13のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【0044】(16) 電子放出部を有する導電性膜と、該導電性膜に電圧を印加する電極とを有する電子放出素子の製造方法において、導電性膜に有機物質膜を付与する工程と、該導電性膜に少なくとも通電処理を行い該有機物質膜を炭素化する工程と、該炭素化する工程の前に該導電性膜に亀裂を形成する工程とを有する電子放出部を形成する工程と、更に、該電子放出素子を反応性ガスの存在雰囲気中にて加熱する工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【0045】(17) 前記反応性ガスは、酸素である上記16に記載の電子放出素子の製造方法。

【0046】(18) 前記加熱する工程は、大気中に

て行われる上記16に記載の電子放出素子の製造方法。

【0047】(19) 前記加熱する工程は、酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中にて行われる上記16に記載の電子放出素子の製造方法。

【0048】(20) 前記加熱する工程は、大気圧下で行われる上記18又は19に記載の電子放出素子の製造方法。

【0049】(21) 前記加熱する工程は、減圧下で行われる上記18又は19に記載の電子放出素子の製造方法。

【0050】(22) 前記導電性膜に亀裂を形成する工程が、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の前に行われる上記16～21のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0051】(23) 前記導電性膜に亀裂を形成する工程が、前記導電性膜に有機物質を付与する工程の後に行われる上記16～21のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0052】(24) 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該導電性膜への通電処理と該有機物質膜への加熱の双方を行う工程である上記16～23のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0053】(25) 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からグラファイトを形成する工程である上記16～24のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0054】(26) 前記有機物質膜を炭素化する工程は、該有機物質膜からガラス状炭素を形成する工程である上記16～24のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0055】(27) 前記有機物質膜が、熱硬化性樹脂よりなる上記16～26のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0056】(28) 前記熱硬化性樹脂は、フルフリーアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリルニトリル、レーヨンの中より選ばれる上記27に記載の電子放出素子の製造方法。

【0057】(29) 前記有機物質膜が、電子線重合レジストよりなる上記16～26のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0058】(30) 前記電子線重合レジストは、メタクリル酸グリシジルーアクリル酸エチル共重合体、ポリフタル酸ジアリル、アクリル酸グリシジルースチレン共重合体、ポリイミド系ワニス、エポキシ化1,4-ボリブタジエン、ポリメタクリル酸グリシジルの中から選ばれる上記29に記載の電子放出素子の製造方法。

【0059】(31) 前記導電性膜が、白金族、鉄族の中から選ばれる金属元素を含む上記16～30のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0060】(32) 前記導電性膜が、微粒子よりな

る上記16～31のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0061】(33) 前記電子放出素子は、表面伝導型電子放出素子である上記16～32のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【0062】(34) 複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法において、前記電子放出素子が、上記16～33のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする電子源の製造方法。

【0063】(35) 外囲器と、該外囲器内に、複数の電子放出素子を有する電子源と、該電子源から放出される電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法において、前記電子放出素子が、上記16～33のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【0064】(36) 前記加熱する工程は、前記外囲器を封着するための加熱工程によって行われる上記35に記載の画像形成装置の製造方法。

【0065】(37) 上記15に記載の画像形成装置の製造方法を実施するための製造装置であって、前記有機物質膜を炭素化する工程を行う為のチャンバー室と、前記導電性膜に亀裂を形成する工程を行う為のチャンバー室とを有することを特徴とする製造装置。

【0066】(38) 上記35に記載の画像形成装置の製造方法を実施するための製造装置であって、前記有機物質膜を炭素化する工程を行う為のチャンバー室と、前記導電性膜に亀裂を形成する工程を行う為のチャンバー室と、更に、該電子放出素子を反応性ガスの存在雰囲気中にて加熱する工程を行う為のチャンバー室とを有することを特徴とする製造装置。

【0067】(39) 前記電子放出素子を反応性ガスの存在雰囲気中にて加熱する工程を行う為のチャンバー室と前記外囲器を封着する工程を行う為のチャンバー室とが同一のチャンバー室である上記38に記載の製造装置。

【0068】(40) 更に、前記外囲器を封着する工程を行う為のチャンバー室を有する上記37～39のいずれかに記載の製造装置。

【0069】(41) 更に、前記外囲器を構成する部材を予めペーリングする工程を行う為のチャンバー室を有する上記37～40のいずれかに記載の製造装置。

【0070】(42) 前記チャンバー室間を、製造部材を搬送するための搬送手段を有する上記37～41のいずれかに記載の製造装置。

【0071】(43) 前記有機物質膜を炭素化する工程を行う為のチャンバー室と前記導電性膜に亀裂を形成する工程を行う為のチャンバー室とが同一のチャンバー室である上記37～41のいずれかに記載の製造装置。

【0072】【作用】本発明の、有機材料の塗布工程及び炭素化工程からなる活性化工程を有する電子放出素子

10

20

30

40

50

の製造方法によれば、従来、前記活性化工程においては、最適なガスの圧力でガスを制御、導入する必要があったが、本発明の電子放出素子の活性化工程の有機材料の塗布工程は、熱硬化性樹脂、電子線重合レジストを適当な溶媒で溶解し半重合物を塗布するので、導入ガスの圧力等の制御が不要となるため、従来の活性化工程での圧力制御、真空雰囲気に残存するガスの影響が緩和され、容易に、制御できるようになる。<<また、有機材料は、塗布された被膜であるため、蒸気圧が小であるため、活性化工程での加熱も可能となり、活性化工程が、短縮される。>>。

【0073】また、本発明の電子放出素子の活性化工程の炭素化工程は、<通電処理あるいは通電処理と加熱処理の併用により、前述の有機材料を変質せしめる工程の時間、エネルギー量(熱の場合には、温度等、通電による場合は、素子電極の両端に与えるパルスの電圧、幅)、塗布量の制御によって、炭素化物が電子放出部に少なくとも、固定されるために、容易に制御できるようになる。

【0074】<<また、通電エネルギーが主体の炭素化であるので、電子放出部に亀裂が維持され、放出電流の素子電圧に対する非線形特性が維持される。放出電流についても、非線形性が維持されるために消費電力の増加等がない。>>。

【0075】また、更に、導電性膜材料として、触媒性材料を選択することで、良質な炭素が、容易に形成される。

【0076】<また、通電エネルギーは局所的な熱エネルギーないし電子線によるため、導電性膜の全体にわたる凝集は発生せず、導電性が保持できる。>。

【0077】従って、電子放出素子を複数配列した電子源、あるいは、画像形成装置においては、従来の活性化工程の制御性に比べ、容易に制御された活性化工程であるため、その特性のばらつき等が抑制できるようになる。

【0078】また本発明の、反応性ガス中で加熱を行なう安定化工程は、前記活性化工程を行なった後に行なわれ、前記活性化工程での中間生成物と炭素化物との反応性ガスに対する耐性の差を利用することで、中間生成物は、容易に短時間で取り除かれ、しかも、活性化工程で著しく改善された表面伝導型電子放出素子の特性を保存するものである。従って、従来の安定化工程での前述の問題点が、解決され、放電の抑止、電子放出特性の安定化がなされる。更に、本発明の安定化工程を前述の封着工程と同時に行なうことで、熱処理工程が短縮することもできる。

【0079】また本発明の、電子源基板の製造工程、及びその検査、フェイスプレートの製造工程、及びその検査、電子源基板と画像形成部材を有するフェイスプレートで真空外囲器を組み立てる工程を有する画像形成装

置の製造方法によれば、電子源とフェイスプレートの検査された良品のみで後工程の組立を行うことができるため、画像形成装置を、安価に製造できる。

【0080】また、予め、電子源基板より、活性化工程で生じた中間生成物が除かれているので、電子源の基板、蛍光体を有するフェイスプレート等を封着し組み立てる工程においては、水、酸素、CO、CO₂、水素等の除去が主体となるため、容易に、安定な画像形成装置が製造できる。

【0081】上述の画像形成装置の製造方法を、脱ガスした各部材への水、酸素、水素、CO、CO₂等の再吸収による汚染がない様に、画像形成装置の製造全体を、各工程毎に大気中に取り出すことなく、一貫した製造装置とすることで、特には、一貫して真空中での製造装置とすることで、> 安定に、歩留りの高い画像形成装置を実現できる。

【0082】

【発明の実施の形態】本発明は、表面伝導型電子放出素子および該電子放出素子を複数配置した電子源の新規な活性化法および素子特性の安定化法および画像形成装置の新規な製造法を提供するものである。

【0083】まず、本発明の表面伝導型電子放出素子の基本的構成について説明する。

【0084】図1は、本発明の表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図であり、図1(a)は平面図、図1(b)は断面図である。

【0085】図1において、1は基板、2と3は素子電極、尚本発明の実施例中しばしば、高電位側、低電位側との表現がされるが、素子電極2に低電位、素子電極3に高電位が印加されており、電子放出部を境に素子電極2側の導電性膜を含めて、低電位側、また、電子放出部を境に素子電極3側の導電性膜を含めて、高電位側と呼ぶこととする。>、4は導電性膜、5は電子放出部である。

【0086】基板1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を減少したガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により形成したSiO₂を積層したガラス基板及びアルミナ等のセラミックス及びSi基板等を用いることができる。

【0087】対向する素子電極2、3の材料としては、一般的な導体材料を用いることができる。これは例えば、Ni、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属、或は合金及びPd、Ag、Au、RuO₂、Pd-Ag等の金属、或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、In₂O₃-SnO₂等の透明導電体及びポリシリコン等の半導体導体材料等から適宜選択することができる。

【0088】素子電極間隔L、素子電極長さW、導電性膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して、設計される。素子電極間隔Lは、好ましくは0.1nmの数千

10

20

30

40

50

倍から数百μmの範囲とすることができ、より好ましくは、素子電極間に印加する電圧等を考慮して数μmから数十μmの範囲とすることができる。

【0089】素子電極長さWは、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数μmから数百μmの範囲とすることができる。

【0090】素子電極2、3の膜厚dは、0.1nmの数百倍から数μmの範囲とすることができる。

【0091】尚、図1に示した構成だけでなく、基板1上に、導電性膜4、対向する素子電極2、3の順に積層した構成とすることもできる。

【0092】導電性膜4には、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。

【0093】また、その膜厚は、素子電極2、3へのステップカバレージ、素子電極2、3間の抵抗値、及び後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は、0.1nmの数倍から0.1nmの数千倍の範囲とするのが好ましく、より好ましくは1nmより50nmの範囲とするのが良い。

【0094】また、その抵抗値は、Rsが10²から10⁷Ω/□の値である。なおRsは、厚さがt、幅がwで長さが1の薄膜の抵抗RをR=Rs(1/w)とおいたときに表わされる数値である。

【0095】本願明細書において、フォーミング処理について、通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂を生じさせて高抵抗状態を形成する処理を含するものである。

【0096】導電性膜4を構成する材料としては、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Ni、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO₂、In₂O₃、PbO、Sb₂O₃等の酸化物、HfB₂、ZrB₂、LaB₆、CeB₆、YB₆、GdB₆等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体、カーボン等の中から適宜選択される。このうち、触媒性金属であるPd、Pt等の白金族や、Ni、Co等の鉄族は、良質の炭素を容易に形成する上では、好ましい。

【0097】次に、ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が結合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態、あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む）をとっている。微粒子の粒径は、0.1nmの数倍から0.1nmの数千倍の範囲、好ましくは、1nmから20nmの範囲である。

【0098】なお、本明細書では頻繁に「微粒子」という言葉を用いるので、その意味について説明する。

15

【0099】小さな粒子を「微粒子」と呼び、これよりも小さなものと「超微粒子」と呼ぶ。「超微粒子」よりもさらに小さく原子の数が数百個程度以下のものを「クラスター」と呼ぶことは広く行われている。

【0100】しかしながら、それぞれの境は厳密なものではなく、どの様な性質に注目して分類するかにより変化する。また、「微粒子」と「超微粒子」を一括して「微粒子」と呼ぶ場合もあり、本明細書中での記述はこれに沿ったものである。

【0101】「実験物理学講座14 表面・微粒子」(木下是雄 編、共立出版 1986年9月1日発行)では、次のように記述されている。

【0102】「本稿で微粒子というときにはその直径がだいたい2~3μm程度から10nm程度までとし、特に超微粒子というときは粒径が10nm程度から2~3nm程度までを意味することにする。両者を一括して単に微粒子と書くこともあって決して厳密なものではなく、だいたいの目安である。粒子を構成する原子の数が2個から數十~数百個程度の場合はクラスターと呼ぶ。」(195ページ 22~26行目)。

【0103】付言すると、新技術開発事業団の“林・超微粒子プロジェクト”での「超微粒子」の定義は、粒径の下限はさらに小さく、次のようなものであった。

【0104】「創造科学技術推進制度の“超微粒子プロジェクト”(1981~1986)では、粒子の大きさ(径)が、およそ1~100nmの範囲のものを“超微粒子”(ultra fine particle)と呼ぶことにした。すると1個の超微粒子は、およそ10⁰~10⁸個くらいの原子の集合体ということになる。原子の尺度でみれば、超微粒子は大~巨大粒子である。」(「超微粒子ー創造科学技術ー」林主税、上田良二、田崎明 編:三田出版 1988年 2ページ1~4行目)「超微粒子よりさらに小さいもの、すなわち原子が数個~数百個で構成される1個の粒子は、ふつうクラスターと呼ばれる」(同書2ページ12~13行目)。

【0105】上記のような一般的な呼び方を踏まえて、本明細書において、「微粒子」とは、多数の原子・分子の集合体で、粒径の下限は、0.1nmの数倍~1nm程度、上限は数μm程度のものを指すこととする。

【0106】電子放出部は、<<導電性膜4の一部に形成された高抵抗の亀裂および近傍により構成され、導電性膜4の膜厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング、活性化等の手法等に依存したものとなる。通電フォーミングで形成された亀裂の内側にさらに、本発明の活性化によって、炭素を材料とした膜が、さらに形成され、通電フォーミングで形成された亀裂よりさらに狭い、炭素材料で構成された亀裂を有する構造である。このため、本発明の素子の放出電流は、素子に印加する電圧に対して、放出電流が、非線形に依存する非線形素子

10

20

30

40

50

16

である。尚、該炭素は、導電性膜上にも、形成される場合もあるが、この炭素の被覆の状態は、デバイスの形状、活性化方法および安定化方法等に依存する。特に、十分な安定化法によっては、導電性膜上の被覆領域が減少することから、炭素の質の分布が発生していると考えられる。炭素材料で構成された亀裂の内部には、0.1nmの数倍から0.1nmの数百倍の範囲の粒径の導電性微粒子が存在する場合もある。この導電性微粒子は、導電性膜4を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素および炭素を含有するものとなる。>>。

【0107】次に、本発明の製造方法について、説明する。

【0108】図2に、本発明の製造方法のフロー図を示す。詳細は、実施例において、説明する。

【0109】本発明の活性化法は、<<前述の導電性膜のフォーミングを行う前の素子に有機材料を塗布し、通電フォーミングを行った後、あるいは、前述の導電性膜のフォーミングを行った素子に有機材料を塗布した後に、>>素子への通電処理、又は、局所的、あるいは、全体的な加熱と通電処理の併用により、重合、炭素化し、素子特性を改善するものである。<<尚、本発明の活性化は、通電フォーミングを行ない亀裂を形成した後、通電で行なわれるから、通電フォーミングで形成された導電性膜の亀裂に電場の集中が起こり、その亀裂の端部に通電エネルギーが集中するために、容易に、塗布された有機材料は、炭化され、また、この通電エネルギーとつりあつた炭素材料からなる亀裂が亀裂導電性膜の亀裂の内側に形成されると考えられる。>>。

【0110】ここで、有機材料としては、熱硬化性樹脂あるいは電子線ネガレジスト(電子線重合レジスト)が、好ましくは用いられる。

【0111】熱硬化性樹脂としては、第1に、フルフリールアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂等を適当な溶媒で溶解した半重合物を、好ましくは、用いる。これらの材料は、一般に、ガラス状炭素を熱的に形成することが良く知られている。ここで、ガラス状炭素とは、一般的に、結晶子寸法が小さく、乱層構造であり、微細組織としては、無配向組織をとっているものを指し、一般的に高い硬度および緻密性が高いと言われているものである。これらの材料特性は、表面伝導型電子放出素子にとっても、寿命、放電等に対して効果的なものであるからである。

【0112】第2に、ポリアクリニトリル、レーヨン等を、好ましくは、用いる。たとえば、ポリアクリルニトリルの場合、炭素化工程において、その分子骨格がそのまま炭素面に受け継がるために、容易に、グラファイトを形成する。グラファイトもまた、表面伝導型電子放出素子の特性に有利な材料である。

【0113】また、電子線ネガレジスト(電子線重合レジスト)としては、メタクリル酸グリシジルーアクリル

酸エチル共重合体、ポリフタル酸ジアリル、アクリル酸グリシジルースチレン共重合体、ポリイミド系ワニス、エポキシ化1,4-ポリブタジエン、ポリメタクリル酸グリシジル等があげられ、とりわけ、ネガレジストの感度に優れるこれらメタクリル酸グリシジルーアクリル酸エチル共重合体、エポキシ化1,4-ブタジエンが好ましい。

【0114】電子線ネガレジストは、電子線によって容易に活性化されるために、後述する炭素化工程で有利である。また、本発明の表面伝導型電子放出素子を駆動する際にも、仮に、後述する安定化工程が不十分の場合にも、電子線によって、重合、炭素化が進むために、放電の防止等にも効果的である。

【0115】これら有機材料を、重合、炭素化するには、第1に、素子電極に、図3(a), (b)に示されるパルス状の電圧を繰り返し与えることと通電処理とでなされる。パルス状の電圧波形は、図3(a)に示される矩形波だけでなく、図3(b)に示される1パルス毎に電子電極2, 3に印加される電圧が反転する三角波等でもよく、また、そのパルス幅T1、パルス周期T2、波高値は、重合、炭素化に必要な熱、電子線等のエネルギーを設定するもので、適宜設定される。又、パルス電圧の波高値は、駆動電圧と同一の電圧が好ましく、この電圧はフォーミング電圧より高い電圧である。この通電時間は、素子の特性、ここでは、容易に推測できる素子電流によって、活性化工程の進行の状態を知り、設定される。また、パルス波形を、活性化時間中に変えても良い。<<尚、炭素の形成は、通電方向への依存性があり、高電位を印加した側に主に形成される。このため、通電方向を反転しながら行なうと導電性膜の亀裂の内側に、通電方向の依存性がなく、亀裂の両側に形成される。>>。

【0116】第2に、第1の方法である通電処理と同時に、レーザーによる電子放出部近傍の加熱、恒温槽、ベルト炉、赤外炉等の全体加熱によっても良い。この際の温度は、レーザーの場合、パワー、パルス時間等で設定し、上述の材料によって、適宜設定される。<<尚、本炭素化工程は、通電による方法と外部加熱のエネルギーの合計で、行なわれる所以、第1の方法である通電処理でのエネルギーより十分低くて良い。<<また、本発明で用いた材料は、当然のことながら、気体でなく、半重合物等の固体であるので、有機気体を用いた従来の活性化では、加熱すると、活性化速度が落ちるが、むしろ活性化速度が増加する。このことは、活性化工程での炭化が、亀裂近傍に存在する（吸着あるいは、塗布された）有機材料を炭素化していることを示唆していると考えられる。このため、気体の有機材料から、亀裂近傍への有機材料の吸着は、加熱すると抑制され、活性化速度は、減少すると考えられる。ここで、活性化速度とは、ある素子電流あるいは放出電流に到達するための時間から定

義されるもので、活性化速度が小であれば、活性化時間が長くなり、製造法上不利である。活性化速度が大であれば、活性化時間が短くなり、製造法上有利である。>>。

【0117】本発明の安定化法は、前述の活性化工程の中間生成物、最終生成物との安定化法に対する耐性差を利用したものである。図4に中間生成物及び炭素化物の反応ガスに対する耐性の概念図を示す。横軸は、加熱精度、縦軸は、反応率である。尚、図4において、反応ガス種、導入分圧等は、一定の場合である。反応率とは、材料が、反応ガスと反応し、除去される率である。半重合物、中間生成物、炭素化物の順に、低温で反応除去されるのがわかる。当然のことながら、反応性ガスが存在しない場合、例えば、真空中では、これらの反応率、温度の関係は、熱分解になるので、高温側にシフトする。このため、従来の真空中でのベーキングによる安定化工程では、長時間要したりする。

【0118】従って、本発明の安定化法によれば、半重合物等の有機物質膜、中間生成物、炭素化物等が、混合した状態で、活性化を終了した場合においても、半重合物等の有機物質膜、中間生成物が除去され、炭素化物が保存されるので、半重合物等の有機物質膜、中間生成物から発生するガスに起因して、発生する放電、寿命の短縮、素子特性の不安定性等の駆動中に生ずる様々な問題が解消される。

【0119】尚、従来、本発明者等による真空中での安定化工程では、電子放出素子に使用される材料の温度耐性によっては、高温に上げられず、これらの問題を生ずる場合があった。

【0120】また、反応性ガスとしては、有機材料と反応し、二酸化炭素、一酸化炭素、水に変化させる酸素が好適である。また、そのガス種、分圧等は、使用される材料に応じて、適宜設定される。特に、大気を反応性ガスとした場合、あるいは酸素、窒素の混合ガスによれば、後述する画像形成装置の組立において、封着時点で同時に言えば、封着時の熱工程と兼ねることができ、工程短縮の上で有利である。尚、封着温度は、フリットガラスの選定で350~450°Cのものが、下記の炭素の耐性に応じて適宜選択される。また、大気圧下で行えば、減圧する必要がないので、有利である。

【0121】なお、グラファイトは、大気中、500°C程度から除去されるが、中間生成物は、200°C位から除去され始める。400°Cでは、ほぼ完全に中間生成物は除去される。半重合物等の有機物質膜も同様に除去される。こうして、電子放出素子が、駆動した際にガスを発生し、放電等の要因となる中間生成物が除かれ、素子特性が安定する。<ここであげた温度は、あくまでも、大気中でかつ十分に厚い膜の場合であり、薄膜化していくと、低下傾向にある。このため、加熱温度、酸素分圧は、条件に合わせて設定される。また、加熱温度を高温

にし、酸素を低分圧にすることで、加熱温度を低温にし、酸素分圧を上げることで、同様の安定化工程条件に設定できる傾向があるため、画像形成装置の封着温度に、本工程は、ある程度、自由度を持たせることができる。>。

【0122】次に、画像形成装置の製造時、特に、組立工程における本発明について述べる。本発明の画像形成装置の製造工程と製造装置について説明する。製造方法の一例のフロー図を図5に示す。本発明では、電子源基板の製造工程、その検査、フェイスプレートの製造工程、その検査、電子源基板と画像形成部材を有するフェイスプレートとで真空外匣器を組み立てる工程とに、分割される。尚、本製造フローは、安定化工程と封着工程を別途設けた例である。表示パネル、画像形成装置の言葉が入り交じるが、駆動回路等設けられる前の形態を表示パネルと呼ぶ。

【0123】まず、製造方法を説明する。

【0124】フェイスプレートの作成工程

(工程1) (フェイスプレートの作成と検査)

フェイスプレートは、実施例で詳細に述べるが、蛍光体を、印刷法やスラリー法で、ガラス基板に形成した後、蛍光体パターンの検査を行なう。表示パネルの容器を構成する支持枠を予め、フェイスプレートの周縁部にフリットガラスにて接着する。また、同時に、大型の表示パネルを構成した場合は、スペーサと呼ばれる耐大気圧構造体を、フェイスプレート側に接着するのが、好みしい。さらに、支持枠のリアプレートとの接着部には、シートフリットを配置する。

【0125】さらに、(フェイスプレートのベーリング工程) フェイスプレートに吸着された水、酸素、CO、CO₂、水素等を除く工程であり、適宜加熱温度と加熱時間が設定され、真空中でベーリングする。

【0126】リアプレートの作成工程

(工程2) (リアプレート)

本工程で、基板上に、導電性膜、形成された状態の複数の電子放出素子、配線等を作成する。尚、前述したように、この状態で有機材料が塗布された状態の場合がある(図2参照)。

【0127】さらに、(リアプレートベーリング工程)を行う。リアプレートに吸着された水、CO、CO₂等を除く工程であり、適宜加熱温度と加熱時間が設定され、真空中でベーリングする。

【0128】(工程3) (フォーミング工程) 前述のフォーミングを行う。

【0129】(工程4) (有機材料の塗布工程) 前述の有機材料を塗布する。

【0130】(工程5) (炭素化工程) 積層された有機材料を炭素化する工程を通電することで行なう。炭素化工程終了後、電子電流の検査を行ない、電子源基板の検査とすることもできる。尚、これは、電子電流と放出電

流が一定の関係で結ばれていることによる。また、前述したように、通電の際、加熱することも炭素化工程を進めるには有効である。

【0131】(工程6) (安定化工程) 前述の安定化工程を行う。安定化工程のあとに、電子電流と放出電流等の電子源基板の検査を行う。

【0132】尚、この際は、測定環境を真空とする。

【0133】(工程7) (封着工程) リアプレートとフェイスプレートを、支持枠を予め設置したフリットガラスにより接着する。

【0134】(工程8) 排気管がある場合は、排気管を封止する。ここで、表示パネル内の真空度を維持するために、ゲッタをフラッシュする。

【0135】(工程9) こうして作成した表示パネルの電気検査をする。ここでは、各素子の電子電流と放出電流や各画素の蛍光体の輝度等を検査する。

【0136】こうして作成した表示パネルを駆動回路、周辺回路等で実装し画像形成装置を完成する。

【0137】このような電子源基板の製造工程は、上述した本発明の表面伝導型電子放出素子製造方法によれば、素子電極の形成、導電性膜に形成、有機材料の塗布及び炭素化工程からなる活性化工程、安定化工程を終えた段階で、電子源基板が完成するため、各電子放出素子の特性の検査がなされ、電子源としての検査がなされる。従って、電子源とフェイスプレートの検査された良品のみで後工程の組立を行うことができるため、安価な画像形成装置が実現できる。尚、フェイスプレートの製法については、実施例で詳述する。

【0138】次に、画像形成装置の本発明の製造工程を実現する製造工程について説明する。

【0139】表示パネルの製造方法は、脱ガスした各部への水、酸素、水素、CO、CO₂等の再吸着による汚染防止のために、ロードロック方式真空チャンバーから構成される。基本的には、(リアプレートロード室)、(リアプレートベーリング室)、(フォーミング室)、(炭素化室)、(安定化室)、(封着室)、(フェイスプレートロード室)、(フェイスプレートベーリング室)、(徐冷室)から構成されており、各チャンバーは、チャンバー間を仕切られ、各チャンバー間で独立に真空が保持でき、各チャンバーでの工程を終えると次のチャンバーに基板は、搬送される様になっている。

【0140】リアプレートは、(リアプレートロード室)から投入され、(安定化室)、各工程を行ない搬送される。一方、フェイスプレートは、(フェイスプレートロード室)から投入され、(フェイスプレートベーリング室)を経て、前述の(封着室)に搬送され、安定化工程を終えたリアプレートとで表示パネルが組み立てられる。最後に組み立てられた容器は、徐冷室に搬送され、室温まで徐冷される。各室、オイルフリーの真空ポンプから構成される排気系を付帯している。また、(フ

オーミング室) (炭素化室) (安定化室)においては、各電気的処理だけではなく、電気検査も行える。安定化、封着室には、安定化を行なうためのガスが導入できる様になっている。また、フォーミング、炭素化工程の同一チャンバーで行ったり、安定化工程、封着工程を同一チャンバーで行ったりすることで、工程の短縮の効果等が得られる。

【0141】尚、本製造装置は、一例であり、これに限るわけではなく、前述の各工程を満足すれば良い。

【0142】

【実施例】

【実施例1】図1は、本発明の実施例1の表面伝導型電子放出素子の構造を示す図であり、図1(a)は平面図、図1(b)はその断面模式図である。

【0143】図1において、1は基板、2、3は素子電極、4は導電性膜、5は電子放出部である。

【0144】また図6は、本実施例の製造工程を示す図である。以下、本発明の製造方法の手順を示す図6を用いて、本発明を具体的に説明する。

【0145】また、比較例1としての表面伝導型電子放出素子も作製した。

【0146】本発明の表面伝導型電子放出素子を形成する基板をA基板、比較例の表面伝導型電子放出素子を形成する基板をB基板と、これ以降呼ぶことにする。

【0147】尚、基板上には、同一形状の素子が、4個形成される。

【0148】まず、本発明の基板Aの工程を示す。

【0149】(工程1)：(基板洗浄/素子電極形成工程)基板1を洗剤、純水および有機溶剤により十分に洗浄後、Ptを素子電極材料として、スパッタ法により、素子電極2、3として、マスクを用いて、基板上に、それぞれ30nm堆積した。

【0150】その後、更に、導電性膜4のバーニングの目的でリフトオフ用のCr膜を100nmの膜厚で真空蒸着した(図6a)。

【0151】また素子電極間隔L、素子電極長Wは、それぞれ、10μm、100μmとした。

【0152】(工程2)：(導電性膜形成工程)基板1上に形成された素子電極2と素子電極3との間に、有機バラジウム溶液(奥野製薬 CCP4230)をスピナーにより回転塗布して放置することにより、有機金属薄膜を形成した。

【0153】この後、この有機金属薄膜を300°Cで10分間大気中で加熱焼成処理した。こうして形成された主としてPdOよりなる微粒子からなる導電性膜4の膜厚は、約10nm、シート抵抗値は $5 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0154】その後、Cr膜および焼成後の導電性膜4を酸エッチャントによりウエットエッティングして所望のパターンに形成した(図6b)。

【0155】(工程3)：(有機材料塗布工程)次に、本発明の特徴的工程となる有機材料7を塗布する(図6(c))。本実施例では、ジメチルホルアミドを溶媒として熱硬化型樹脂であるポリアクリルニトリルを用いて、スピナーで、20nmの厚みになるように、基板全面に塗布した後、100°Cでアリベークした。なお、有機材料の塗布は、基板全面でなくとも、導電性膜上に塗布すれば良い。ここではリフトオフを用いた。

【0156】(工程4)：(フォーミング工程)続いて、基板Aを図7の真空処理装置に設置し、真空排気後、素子電極2、3間に、パルス状電圧を印加して、フォーミングと呼ばれる通電処理を行なった(図6d)。

【0157】なお、フォーミング電圧波形は、パルス幅T1を1ミリ秒とパルス間隔T2を10ミリ秒の矩形波で、パルス波高値を次第に増加させながら、 10^{-5} Pa の真空雰囲気下で行なった。

【0158】図7は、真空処理装置を示す模式図であり、測定評価装置としての機能も兼ね備えている。

【0159】図7において、75は真空容器であり、76は排気ポンプである。真空容器75内には電子放出素子が配されている。即ち、1は電子放出素子を構成する基体であり、2及び3は素子電極、4は導電性膜、5は電子放出部である。71は、電子放出素子に素子電圧Vfを印加するための電源、70は素子電極2、3間の導電性膜4を流れる電子电流Ifを測定するための電流計、74は素子の電子放出部5より放出される放出電流Ieを捕捉するためのアノード電極である。73はアノード電極74に電圧を印加するための高圧電源、72は素子の電子放出部5より放出される放出電流Ieを測定するための電流計である。

【0160】また、真空容器75内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気下での測定評価を行なうようになっている。排気ポンプ76は、ターボポンプ、ロータリーポンプからなる通常の高真空装置系と、更に、イオンポンプ等からなる超高真空装置系とにより構成されている。更に、本発明の安定化工程を行なうための酸素ポンペ77、あるいは、酸素等の混合ガスポンペが、配置されている。また、活性化材料であるアセトンのアンプル78である。

【0161】また、図7に示した電子源基板を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより450°Cまで加熱できる。従って、この真空処理装置を用いると、前述の通電フォーミング以降の工程も行なうことができる。

【0162】(工程5)：(炭素化工程)次に、駆動電圧15V、図3(a)に示したT1=1ms、T2=10msの矩形波パルスで、 10^{-5} Pa の真空度で、15分間通電した。この間、素子電流Ifを測定した。素子電流Ifは、通電時間とともに増加し、15分後に、

1. 2 mAに達した(図6d)。尚、別途、更に通電すると、電流値が飽和した。

【0163】(工程6)：(安定化工程) 次に、図7の真空処理装置に、大気を導入し、大気圧下で、410°Cで10分間熱処理を行った。尚、導電性膜は、大気中で加熱したために、微粒子の変形等は観察されなかった。次に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、室温で水素を導入し、導電性膜の還元処理を行ない、導電性膜の抵抗を低減した。尚、以下の実施例でも、特に、ことわりのない限り、同様に還元したものである。その後、基板Aの各表面伝導型電子放出素子の素子電流I_f及び放出電流I_eを測定した(図6e)。

【0164】[比較例1] 次に、比較例1の基板Bの工程を示す。

【0165】(工程1)：(基板洗浄/素子電極形成工程) 基板Aの工程1と同様。

【0166】(工程2)：(導電性膜形成工程) 基板Aの工程2と同様。

【0167】(工程3)：(フォーミング工程) 基板Aの工程3は、基板Bにおいては、ない。

【0168】(工程4)：(活性化工程) 次に、アセトンを10⁻²Paの圧力で、図7の真空処理装置に導入後、駆動電圧15V、図3(a)のT1=1ms、T2=10msの矩形波パルスで、30分間通電した。この間、素子電流I_fを測定した。20分後には、素子電流I_fは、2mAになった。

【0169】(工程5)：(真空中での安定化工程) 次に、図7の真空処理装置に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、不図示の加熱装置により、基板Bを230°Cで15時間加熱した後、室温に戻し、基板Bの各表面伝導型電子放出素子の素子電流I_f及び放出電流I_eを測定した。

【0170】基板A、Bとも測定条件は同一で、アノード電極の電圧は1kV、アノード電極と電子放出素子との距離Hは5mm、測定素子電圧15Vで測定した。

【0171】基板Bでは、素子電流I_fは1.3mA±1.5%、放出電流I_eは、1.0μA±1.5%であった。一方、基板Aでは、素子電流I_fは、0.7mA±5%、放出電流I_eは、0.95μA±4.5%と、基板Bと比較し、放出電流I_eが同等で、素子電流I_fが減少し、素子特性のばらつきも減少した。

【0172】統いて、上述の特性の測定後、測定評価装置内で、上記の測定条件下で、連続駆動を行ったところ、基板Bにおいては、一定時間後に、放出電流I_eが、上述の測定値の56%に減少したが、基板Aでは、25%の減少であった。

【0173】次に、基板A、Bとも、電子顕微鏡、ラマン分光法等で、電子放出部3を観察した。

【0174】電子顕微鏡で観察した基板A、Bの素子の電子放出部3の形態を図8、図21に示す。尚、基板A

の素子については、図8、基板Bの素子については図21に示した。基板Bの素子では、(工程4)での素子への電圧の印加方向に依存して、特に、電子放出部の一部より高電位側を主として、被膜が形成されていた。更に高倍率で観察すると、この被膜は、金属微粒子の周囲及び微粒子間にも形成されているようであった。一方、基板Aの素子では、(工程5)での素子への電圧の印加方向に依存して、特に電子放出部の一部より高電位側の導電性膜の先端を主として、炭素が形成されていた。更に高倍率で観察すると、この被膜は、金属微粒子の周囲及び微粒子間にも形成されているようであった。また、導電性膜上の炭素は、基板Aの方が、少なく、素子間の分布が少なかった。

【0175】更に、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法で観察すると、基板Aの素子は、グラファイトからなるが、基板Bの素子は、その炭素被膜の結晶性がやや低く、水素を一部含有することが判明した。

【0176】尚、比較例1の(工程5)の安定化工程を真空中でなく、本実施例の(工程6)と同様に行ない、測定評価を行なったところ、素子電流、放出電流とも本実施例と比べ少なめであるが、本発明の安定化工程は適用できることが判明した。また、素子の形態は、図8のものと同様であった。

【0177】[実施例2] 本実施例は、実施例1の基板Aの工程と工程(4)～(6)を除いて、同等である。

【0178】(工程1)：(基板洗浄/素子電極形成工程) 実施例1の基板Aの(工程1)と同様。

【0179】(工程2)：(導電性膜形成工程) 実施例1の基板Aの(工程2)と同様。

【0180】(工程3)：(フォーミング工程) 実施例1の基板Aの(工程4)と同様。

【0181】(工程4)：(有機材料塗布工程) 次に、測定評価装置より基板を取り出した後、予め作成したフルフリールアルコールの半重合物を、スピナーで、25nmの厚みになるように、塗布した後、100°Cでペークし、硬化させた。尚、この半重合物は、水分1%以下のフルフリールアルコール(OHC:CHCH:CC₂OH)にトルエンスルホン酸を添加し、70～90°Cの恒温水浴中で加熱、搅拌し作成した。

【0182】(工程5)：(炭素化工程) 次に、基板を再び、測定評価装置に戻し、10⁻⁶Paの真空中まで、真空排気後、駆動電圧15V、図3(b)のT1=2ms、T2=10msの三角波パルスで、かつ1パルス毎に素子電極の高電位側と低電位側を反転しながら、20分間通電した。この間、素子電流I_fを測定した。素子電流I_fは、通電時間とともに増加し、20分後には、4個の素子の平均は、1.4mAに達した。

【0183】(工程6)：(安定化工程) 次に、基板を2分割し、これを、A-1、A-2基板と呼ぶことにする。

【0184】A-1基板は、図7の真空処理装置に大気を導入し、大気圧下で、380°Cで20分間熱処理を行った。次に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、基板Aの各表面伝導型電子放出素子の素子電流I_f、及び放出電流I_eを測定した。

【0185】一方、A-2基板では、図7の真空処理装置に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、不図示の加熱装置により、基板A-2を200°Cで15時間加熱した後、室温に戻し、基板上の各表面伝導型電子放出素子の素子電流I_f、及び放出電流I_eを測定した。

【0186】基板A-1、A-2とも測定条件は同一で、アノード電極の電圧は1kV、アノード電極と電子放出素子との距離Hは5mm、素子電圧15Vで測定した。基板A-2では、素子電流I_fは、1.2mA±8%、放出電流I_eは、1.0μA±8.5%であった。一方、基板A-1では、素子電流I_fは、0.8mA±4.5%、放出電流I_eは、0.95μA±4.5%と、基板A-1と比較し、放流電流I_eが同等で、素子電流I_fが減少し、素子特性のばらつきも減少した。

【0187】また、上記測定条件で、素子電圧V_fを変え、基板A-1、A-2の素子の放出電流I_e、素子電流I_fの素子電圧V_f依存性を調べた。

【0188】図9に放出電流I_e、素子電流I_fの素子電圧V_f依存性を示す。図9に示される様に、素子電流I_f、放出電流I_eとも、素子電圧V_fに対して単調増加の特性を示す。放出電流は、しきい値電圧(V_{th})を有し、しきい値電圧以上で増加するのがわかる。基板A-2の素子が、A-1の素子に比べ大きく、素子電流I_fにおいて、リーク電流が発生している様である。

尚、リーク電流は、電子放出部の一部が電気的に短絡された状態と推定される。

【0189】統いて、上述の特性の測定後、測定評価装置内で、上述の測定条件下で、連続駆動を行なったところ、基板A-1、A-2の素子とも15%の減少であった。

【0190】次に、基板A-1、A-2とも、電子顕微鏡、ラマン分光法等で、電子放出部を観察した。

【0191】電子顕微鏡で観察した基板A-1、A-2の素子の電子放出部の形態を、図10、図22に示す。基板A-1の素子は、図10に示すように、電子放出部5の導電性膜の先端部分に、低電位側、高電位側の双方に同様の炭素が形成されていた。一方、基板A-2の素子は、図22に示すように、電子放出部5および導電性膜の上に、低電位側、高電位側の双方に被膜が形成されていた。

【0192】基板A-1、A-2の素子とも、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法で観察すると、電子放出部および近傍に、主として、ガラス状カーボンであることが判明した。また、基板A-2の素子では、一部にわずかながら、炭素、水素の化合物があった。ここで、ガラス状

カーボンとは、一般的に、結晶子寸法が小さく乱層構造であり、微細組織としては、無配向組織をとっているものを指し、一般的に高い硬度をとると言われているものである。尚、ラマン分光法での観察は、アルゴンレーザーの514.5nmの発振線を用いて測定したが、1590/cmおよび1355/cmにラマン線が観測され、その半値幅も、グラファイト構造のHOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphiteの1581/cmのラマン線) と比べ、著しく大きかった。>。

【実施例3】本実施例は、ネガ型電子線レジストを用いた例である。基板は、実施例1と同様に、A、Bの2枚を用意した。また、工程1から工程5は、実施例1の工程と同様の部分が多いので、図6の製造工程図を参照しながら説明する。

【0193】(工程1)：(基板洗浄／素子電極形成工程)基板1を洗剤、純水および有機溶剤により十分に洗浄後、スパッタ法によりPtを素子電極材料として、素子電極2、3として、マスクを用いて、基板A、Bにそれぞれ30nm堆積した。その後、更に、導電性膜2のパターニングの目的でリフトオフ用のCr膜を100nmの膜厚で真空蒸着した(図6a)。

【0194】また素子電極間隔L、素子電極長Wは、それぞれ、10μm、100μmとした。

【0195】(工程2)：(導電性膜形成工程)素子電極2、3を形成した基板上に、Ptをスパッタ法で堆積することにより、導電性膜4を形成した。こうして形成されたPtよりなる微粒子からなる導電性膜4の膜厚は、約3nm、シート抵抗値は3×10⁴Ω/□であった。

【0196】その後Cr膜および焼成後の導電性膜4をエッチャントによりウェットエッティングして所望のパターンに形成した(図6b)。

【0197】(工程3)：(有機材料塗布工程)次に、本発明の特徴的工程となる有機材料を塗布する。本実施例では、有機材料として、ネガ型電子線レジストであるエポキシ化1,4-ボリブタジエンを、スピナーで、40nmの厚みになるように基板上に、少なくとも導電性膜4を覆うように塗布した後、100°Cでアリベークした(図6c)。

【0198】(工程4)：(フォーミング工程)統いて、基板Aを、図7の真空処理装置に設置し、真空排気後、不図示の電源によるパルス状電圧を、素子電極2、3間に印加してフォーミング通電処理を行なった(図6d)。

【0199】なお、フォーミング電圧波形は、パルス幅T1を1ミリ秒とパルス間隔T2を10ミリ秒の矩形波で、パルス波高値を次第に増加させながら、10⁻⁶Pa真空雰囲気下で行なった。

【0200】(工程5)：(炭素化工程)次に、駆動電

圧15V、図3(a)のT1=1ms、T2=10msの矩形波パルスで、10⁻⁵Paの真空中で、12分間通電した。この間、素子電流Ifを測定した。素子電流Ifは、通電時間とともに増加し、基板A、Bの素子とも、12分後には1.5mAに達したが、更に、10分間通電し続けたが、素子電流Ifは、ほぼ一定であった。

【0201】(工程6)：(安定化工程)次に、基板Aは、図7の真空処理装置に大気を導入し、大気圧下で、400°Cで20分間熱処理を行なった。次に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、基板Aの各表面伝導型電子放出素子の素子電流If、及び放出電流Ieを測定した。

【0202】一方、基板Bは、図7の真空処理装置において、10⁻⁵Paの真空中で、200°C、15時間熱処理を行なった。次に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、基板Bの各表面伝導型電子放出素子の素子電流If、及び放出電流Ieを測定した。

【0203】測定条件は同一で、アノード電極の電圧は1kV、アノード電極と電子放出素子との距離Hは5mm、測定素子電圧15Vで測定した。

【0204】基板Aの素子の素子電流Ifは、0.8mA±4.5%、放出電流Ieは、1.0μA±4.5%と、基板Bの素子の素子電流Ifは、0.9mA±4.7%、放出電流Ieは、1.0μA±4.9%とほぼ同等の特性であった。

【0205】統いて、上述の特性の測定後、測定評価装置内で、アノード電極の電圧を10kVとした以外は、上述の測定条件下で連続駆動を行なったところ、基板A、Bの素子とも、平均で23%の減少であった。また、この際、放電は、前記駆動時間中には、発生しなかった。

【0206】一方、実施例1の基板Bの場合は、放電の発生が起こる場合があった。また、基板Bの素子において、基板Aと同様に、放電が発生しないのは、ネガ型電子線レジストの場合は、十分な炭素化工程をとった場合、ほぼ完全な炭素化が起こり、駆動中にもガス等が発生しないか、あるいは、駆動中において、電子線が、たとえ中間生成物があっても、分解反応でなく、重合、炭素化工程が進行するためと考えられる。一方、同一の真空を用いた安定化工程である実施例1の比較例で、放電が発生したのは、十分に活性化工程で形成された中間生成物が除去されていないからと考えられる。

【0207】次に、基板A、Bとも、電子顕微鏡、ラマン分光法等で、電子放出部5を観察した。

【0208】電子顕微鏡で観察した電子放出部5の形態は、基板Aについては、実施例1の図8と同様であった。また、基板Bについては、図21と同様であった。

【0209】更に、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法で観察すると、その被膜は、主に、グラファイトからなるが、実施例1と同様の結晶性であることが、判明した。

【0210】[実施例4]本実施例は、実施例3の製造工程とほぼ同じである。但し、基板は一枚とした。

【0211】(工程1)：(基板洗浄方法/素子電極形成工程)実施例3の工程1と同様。

【0212】(工程2)：(導電性膜形成工程)実施例3の工程2と同様。

【0213】(工程3)：(有機材料塗布工程)次に、ネガ型電子線レジストであるメタクリル酸グリシル-アクリル酸エチル共重合体を、スピナーで、3.5nmの厚みになるように、塗布した後、90°Cでブリーフークした。

【0214】(工程4)：(フォーミング工程)実施例3の工程4と同様。

【0215】(工程5)：(炭素化工程)次に、基板を、再び測定評価装置に戻し、10⁻⁵Paの真空中まで真空排気後、駆動電圧15V、図3(a)のT1=1.5ms、T2=10msの矩形波パルスで、かつ1パルス毎に素子電極の高電位側と低電位側を反転しながら15分間通電した。この間、素子電流Ifを測定した。素子電流Ifは、通電時間とともに増加し、15分後には、4個の素子の平均は、1.6mAに達した。

【0216】(工程6)：(安定化工程)実施例3の工程6と同じ。

【0217】他の実施例と同様に、測定条件は同一で、アノード電極の電圧は1kV、アノード電極と電子放出素子との距離Hは5mm、測定素子電圧15Vで測定した。

【0218】素子電流Ifは0.8mA±4.5%、放出電流Ieは1.0μA±4.5%と、実施例1の比較例1と比べ、放出電流Ieが同等で、素子電流Ifが減少し、素子特性のばらつきも減少した。

【0219】統いて、上述の特性の測定後、測定評価装置内で、上述の条件下で連続駆動を行なったところ、4個の素子とも放出電流Ieは、25%以下の減少であった。これは、実施例1の基板Aと同等である。

【0220】次に、電子顕微鏡、ラマン分光法等で、電子放出部5を観察した。

【0221】電子顕微鏡で観察した素子の電子放出部の形態は、図10の形態と同様に、電子放出部5の導電性膜の先端部分に、低電位側、高電位側の双方に炭素が形成されていた。更に、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法で観察すると、その被膜は、主に、グラファイトからなるが、実施例1と同様に結晶性であることが、判明した。

【0222】[実施例5]本実施例は、実施例1の基板Aと材料、工程とも、工程5、工程6を除き同様であるので、その他の工程は省略する。

【0223】(工程5)：(炭素化工程)次に、基板を、再び、測定評価装置に戻し、10⁻⁵Paの真空中まで、真空排気後、測定評価装置の窓から、レーザー光

を、電子放出部近傍にパルス状に照射し、局部加熱しながら、駆動電圧15V、図3(b)のT1=0.3m s、T2=10msの三角波パルスで、かつ1パルス毎に素子電極の高電位側と低電位側を反転しながら、10分間通電したところ、素子電流は、1.2mAであった。T1は、レーザーによる加熱をえたため短くしたが、問題なく素子電流Ifが増加したことから、前述したとおり、合計のエネルギーで行なわれたと考えられる。尚、レーザー光による導電性膜の温度上昇は、別途測定したところ200°Cであった。

【0224】(工程6)：(安定化工程) 次に、図7の真空処理装置に、80%N₂、20%O₂のガスを、測定評価装置に10⁻¹Pa導入した後、440°Cで20分間熱処理を行なった。尚、減圧下としたため、やや、熱処理温度を高くしたが、電気特性、観察の結果からも問題がなかった。次に、真空排気を行ない、10⁻⁶Paとした後、各表面伝導型電子放出素子の素子電流If、及び放出電流Ieを測定した。他の実施例と同様に、測定条件は同一で、アノード電極の電圧は1kV、アノード電極と電子放出素子との距離Hは5mm、測定素子電圧15Vで測定した。

【0225】素子電流Ifは、0.9mA±5.5%、放出電流Ieは、0.9μA±5.2%と、実施例1の比較例1と比べ、放出電流Ieが同等で、素子電流Ifが減少し、素子特性のばらつきも減少した。

【0226】統いて、上述の特性の測定後、測定評価装置内で、上述の測定条件下で、連続駆動を行ったところ、4個の素子とも、放出電流Ieは、25%以下の減少であった。これは、実施例1の基板Aと同等である。

【0227】次に、電子顕微鏡、ラマン分光法等で電子放出部を観察した。

【0228】電子顕微鏡で観察した素子の電子放出部の形態は、それぞれ、図10と同様に、電子放出部の導電性膜の先端に、低電位側、高電位側の双方に炭素が形成されていた。更に、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法で

観察すると、その被膜は、主に、グラファイトからなるが、実施例1と同様の結晶性であることが、判明した。

【0229】[実施例6] 本実施例は、実施例1、2の工程と導電性膜の形成工程を除いて、同等である。

【0230】(工程1)：(基板洗浄/素子電極形成工程) 実施例1の基板Aの(工程1)と同様。

【0231】(工程2)：(導電性膜形成工程) 基板1上に形成された素子電極2と素子電極3との間に、触媒性金属として、Pt、Ni、比較例として、非触媒性金属として、Wをスパッタ法で、フォーミングを考慮した膜厚で適宜形成した。他は、実施例1の基板Aの(工程2)と同様。

【0232】(工程3)：(有機材料塗布工程) 実施例1の基板Aの(工程3)と同様。

【0233】(工程4)：(フォーミング工程) 実施例1の基板Aの(工程4)と同様。

【0234】(工程5)：(炭素化工程) 実施例2の(工程5)と同様。

【0235】(工程6)：(安定化工程) 実施例2の(工程6)と同様。

【0236】こうして作成した素子を、実施例2の測定条件で、それぞれ測定、また電子放出部を同様に観察した。測定結果および電子放出部の観察結果を表1に示す。

【0237】表1より明らかな様に、触媒性金属Pt、Niを導電性膜として用いた素子と比べ、非触媒性金属Wを用いた素子は、電子放出部5、低電位側、高電位側の導電性膜の先端部分の双方に、ガラス状炭素が形成されているが、電子放出長方向に部分的に存在しており、その影響で、素子電流If、放出電流Ieが共に小さいと推定される。<尚、ここで電子放出長方向とは、図1のW方向である。>

【0238】

【表1】

表1：各種導電性膜材料での電子放出部の観察結果

導電性 薄膜材料	電子放出特性	電子放出部の観察結果
Pt	電子電流 $I_f = 0.75 \mu A$ 放出電流 $I_e = 1.0 \mu A$	電子放出部5の導電性薄膜の先端部分に、低電位側、高電位側の双方にガラス状炭素
Ni	電子電流 $I_f = 0.8 \mu A$ 放出電流 $I_e = 1.1 \mu A$	電子放出部5の導電性薄膜の先端部分に、低電位側、高電位側の双方にガラス状炭素
比較例 W	電子電流 $I_f = 0.6 \mu A$ 放出電流 $I_e = 0.5 \mu A$	電子放出部5、低電位側、高電位側の導電性薄膜の先端部分の双方に部分的にガラス状炭素

【実施例7】本実施例は、実施例1の本発明の多数の表面伝導型電子放出素子を単純にマトリックス配置した画像形成装置を構成した例であり、いわゆるカラーフラッシュディスプレーを構成した例である。

【0239】電子源の一部の平面図を図11に示す。また、図中のA-A'断面図を図12に示す。また製造方法を図13~図15に示す。但し、図11、図12、図13、図15において、同じ記号で示したものは、同じものを示す。図において、1は基板、112はD_xnに対応するX方向配線（下配線とも呼ぶ）、113はD_ynに対応するY方向配線（上配線とも呼ぶ）、4は導電性膜、2、3は電子電極、121は層間絶縁層、122は、電子電極2と下配線112との電気的接続のためのコンタクトホールである。

【0240】次に、製造方法を図13~図15に示す(a)~(1)の工程順に従って具体的に説明する。

【0241】(工程a)：清浄化した青板ガラス上に厚さ0.5ミクロンのシリコン酸化膜をスパッタ法で形成した基板1上に、真空蒸着により厚さ5nmのCr、厚さ600nmのAuを順次堆積した後、ホトレジスト(AZ1370ヘキスト社製)をスピナーにより回転塗布、ベークした後、ホトマスク像を露光、現像して、下配線112のレジストパターンを形成し、Au/Cr堆積膜をウエットエッティングして、所望の形状の下配線112を形成する。

【0242】(工程b)：次に、厚さ1.0μmのシリコン酸化膜からなる層間絶縁層121をRFスパッタ法により堆積する。

【0243】(工程c)：次に、工程bで堆積したシリコン酸化膜にコンタクトホール122を形成するためのホトレジストパターンを作り、これをマスクとして層間*50

20*絶縁層121エッティングしてコンタクトホール122を形成する。エッティングはCF₄とH₂ガスを用いたRIE(Reactive Ion Etching)法によった。

【0244】(工程d)：その後、電子電極2、3と電子電極間ギャップLとなるべきパターンをホトレジスト形成し、真空蒸着法により、厚さ5nmのTi、厚さ40nmのNiを順次堆積した。ホトレジストを、有機溶剤で溶解し、Ni/Ti堆積膜を、リフトオフした後、電子電極3を除いて、ホトレジストで覆い、更に、Niを100nm堆積し、電子電極3の厚みを140nmとした。電子電極間隔Lは5μmとし、電子電極の幅Wを200μmとした電子電極2、3を形成した。

【0245】(工程e)：次に、電子電極2、3の上に上配線113のホトレジストパターンを形成した後、厚さ5nmのTi、厚さ500nmのAuを順次真空蒸着により堆積し、リフトオフにより不要の部分を除去して、所望の形状の上配線113を形成した。

【0246】(工程f)：次に、電子電極ギャップLおよびこの近傍に開口を有するマスクにより、膜厚100nmのCr膜を真空蒸着により堆積・バーニングし、その上に有機Pd(ccp4230奥野製薬(株)社製)をスピナーにより回転塗布、300°Cで12分間の加熱焼成処理をした。また、こうして形成された主としてPdOよりなる微粒子からなる電子放出部形成用薄膜4の膜厚は7nm、シート抵抗値は $2 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0247】(工程g)：次に、予め作成したフルフリールアルコールの半量合物131を、スピナーで、20nmの厚みになるように塗布した後、100°Cでベークし、硬化させた。

【0248】(工程h) : Cr膜および焼成後の電子放出部形成用薄膜4を酸エッチャントによりエッチングして所望のパターンを形成した。

【0249】(工程i) : コンタクトホール122部分以外にレジストを塗布するようなパターンを形成し、真空蒸着により厚さ5nmのTi、厚さ500nmのAuを順次堆積した。リフトオフにより不要の部分を除去することにより、コンタクトホール122を埋め込んだ。

【0250】(工程j) : 10^{-4} Paまで真空排気後、基板を、測定評価装置と同様な構成で、各配線Dx n, Dymより各素子に電圧を供給できる製造装置で、ライン毎に、フォーミングを行なった。フォーミングの条件は、実施例2と同様である。

【0251】(工程k) : 実施例3と同様の駆動条件で、各ライン毎に、12分間通電した。この間、素子電流Ifを測定し、各ラインの1素子あたりの素子電流Ifが、1.3mAに到達したとき、通電を終えた。

【0252】(工程l) : 工程kまで終えた基板を前述製造装置より取り出し、80%N₂、20%O₂のガスを 10^{-1} Pa導入したクリーンオーブンで、420°Cで10分間ペーリングを行なった。

【0253】以上の工程により、作成された電子源基板を、後述する駆動回路を用いた検査装置によって、電子放出特性等の電子源の検査を行なった。この検査工程において、電子源基板の最終検査が行なわれ、検査に合格したものは、後述する画像形成装置の組み立て工程に移される。

【0254】次にフェイスプレートを形成した。フェイスプレートは、ガラス基板の内面に蛍光体が配置された蛍光膜とメタルバックが形成されて構成される。蛍光膜は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリックスなどと呼ばれる黒色導電材と蛍光体とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリックスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜における外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性があり、光の透過及び反射の少ない材料を用いることができる。

【0255】ガラス基板に蛍光体を塗布する方法は、モノクローム、カラーによらず、沈澱法、印刷法等が採用できる。蛍光膜の内面側には、通常メタルバックが設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェイスプレート側へ鏡面反射させることにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体

を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理(通常、「フィルミング」と呼ばれる。)を行ない、その後A1を真空蒸着等を用いて堆積させることで作製できる。また、フェイスプレートには、更に蛍光膜の導電性を高めるため、蛍光膜の外側に透明電極を設けてもよい。

【0256】こうして本実施例では、ストライプ状の蛍光膜をもつフェイスプレートを形成した。

【0257】つぎに、以上のようにして作製した電子源基板とフェイスプレートを用いて図16に示す表示装置を組み立てた。

【0258】図16において、110は電子放出素子、112, 113はそれぞれX方向及びY方向の素子配線である。

【0259】多数の表面伝導型電子放出素子を作製した基板1をリアプレート141上に固定した後、基板1の5mm上方に、フェイスプレート144(ガラス基板147の内面にストライプ形状の蛍光体が配置された蛍光膜148とメタルバック149が形成されて構成される)を支持棒146を介して配置し、フェイスプレート144、支持棒146、リアプレート145の接合部にフリットガラスを塗布し、カラーの各色蛍光体と電子放出素子とを対応させ、十分な位置合わせを行ない、次に大気中で400°Cで15分焼成することで封着した。

尚、外囲器は、上述の如く、フェイスプレート144、支持棒146、リアプレート145で構成される。リアプレート145は主に基板1の強度を補強する目的で設けられるため、基板1自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート145は不要とすることができる。即ち、基板1に直接支持棒146を封着し、フェイスプレート144、支持棒146及び基板1で外囲器を構成しても良い。一方、フェイスプレート144、リアプレート145間に、スペーサと呼ばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器を構成することもできる。

【0260】統いて、ガラス容器内の雰囲気を、排気管(図示せず)を通じ真空ポンプにて 10^{-6} Paまで排気し、容器を構成する部材等に含まれる水、酸素、CO、CO₂、水素等を除くために、150°Cで2時間加熱しながら排気した後、封止後の真空度を維持するために、高周波加熱法でゲッタ処理を行ない、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器の封止を行なった。尚、本実施例では、安定化工程で除去するものが、主に、低温で除去できる水、酸素、CO、CO₂、水素が対象なので、低温かつ短時間でペーリングをおこなった。

【0261】以上の様にして作成した単純マトリックス配置の電子源を用いて構成した表示パネルに、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行なう為の駆動回路の構成例について、図17を用いて説明す

る。

【0262】図17において、151は画像表示パネル、152は走査回路、153は制御回路、154はシフトレジスタである。155はラインメモリ、156は同期信号分離回路、157は変調信号発生器、VxおよびVaは直流電圧源である。

【0263】表示パネル151は、端子Dox1乃至Doxm、端子Doy1乃至Doyn、及び高圧端子Hvを介して外部の電気回路と接続している。端子Doxmには、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、M行N列の行列状にマトリクス配線された表面伝導型電子放出素子群を一行(N素子)ずつ順次駆動する為の走査信号が印加される。

【0264】端子Doy1乃至Doynには、前記走査信号により選択された一行の表面伝導型電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子Hvには、直流電圧源Vaより、例えば10k[V]の直流電圧が供給されるが、これは表面伝導型電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【0265】走査回路152について説明する。同回路は、内部にM個のスイッチング素子を備えたもので(図中、S1乃至Smで模式的に示している)ある。各スイッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0[V](グランドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネル151の端子Dox1ないしDoxmと電気的に接続される。S1乃至Smの各スイッチング素子は、制御回路153が出力する制御信号Tscanに基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0266】直流電圧源Vxは、本例の場合には表面伝導型電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0267】制御回路153は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわれるよう各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路153は、同期信号分離回路156より送られる同期信号Tsyncに基づいて、各部に対してTscanおよびTsf1tおよびTmryの各信号を発生する。

【0268】同期信号分離回路156は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的な周波数分離(フィルター)回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路156により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上Tsyncとして図示した。前記テレビ信号から分離さ

れた画像の輝度信号成分は便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ154に入力される。

【0269】シフトレジスタ154は時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路153より送られる制御信号Tsf1tに基づいて動作する(即ち、制御信号Tsf1tは、シフトレジスタ154のシフトロックであるというもできる。)。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分(電子放出素子N素子分の駆動データに相当)のデータは、Id1乃至IdnのN個の並列信号として前記シフトレジスタ154より出力される。

【0270】ラインメモリ155は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路153より送られる制御信号Tmryに従って適宜Id1乃至Idnの内容を記憶する。記憶された内容は、I'd1乃至I'dnとして出力され、変調信号発生器157に入力される。

【0271】変調信号発生器157は、画像データId1乃至I'dnの各々に応じて表面伝導型電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子Doy1乃至Doynを通じて表示パネル151内の表面伝導型電子放出素子に印加される。

【0272】ここでは、パルス幅変調方式によって変調を行なった。パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器157として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0273】シフトレジスタ154やラインメモリ155は、デジタル信号式のものもアナログ信号式のものも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行なわれば良いからである。

【0274】このような駆動動作により、表示パネルの各電子放出素子に、容器外端子Dox1乃至Doxm、Doy1乃至Doynを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。高圧端子Hvを介してメタルバック149に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜148に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0275】以上のようにして完成した本発明の画像形成装置において、NTSC信号を入力したところ、テレビジョン画像が表示された。

【0276】[実施例8]本実施例は、実施例7の画像形成装置の製造方法において、特に、表示パネルの製造方法、装置の例である。また、本実施例では、リアプレートは、電子源基板で兼ねた例である。以下、図18の工程フロー図と図19の装置模式図を用いて説明する。

【0277】まず、装置について説明する。

【0278】表示パネルの製造装置は、ロードロック方式真空チャンバーから構成される。(リアプレートロード室)、(リアプレートベーリング室)、(フォーミング、炭素化室)、(安定化、封着室)、(フェイスプレートロード室)、(フェイスプレートベーリング室)、(徐冷室)から構成されており、各チャンバーは、チャンバー間を仕切られ、各チャンバー間で独立に真空が保持でき、各チャンバーでの工程を終えると次のチャンバーに基板は、搬送される様になっている。リアプレートは、(リアプレートロード室)から投入され、安定化、封着室まで、各工程を行ない搬送される。一方、フェイスプレートは、(フェイスプレートロード室)から投入され、(フェイスプレートベーリング室)を経て、前述の(安定化、封着室)に搬送され、安定化工程を終えたりアプレートと表示パネルが組み立てられる。最後に組み立てられた容器は、徐冷室に搬送され、室温まで徐冷される。各室、オイルフリーの真空ポンプから構成される排気系を付帯している。また、(フォーミング、炭素化室)においては、各電気的処理だけでなく、電気検査も行なえる。安定化、封着室には、安定化をおこなうためのガスが導入できる様になっている。

【0279】次に製造方法を説明する。

【0280】フェイスプレートの作成工程

(工程1) (フェイスプレートの作成と検査) 実施例7と同様にして作成後、検査を行なった。

【0281】この際、支持枠をフェイスプレートの周縁部にフリットガラスにて接着した。また、支持枠のリアプレートとの接着部には、シートフリットを配置した。尚、工程1を終えたリアプレートは、図19の装置のロード室に投入される。ロード室では、複数枚のリアプレートが、真空中で保存される。

【0282】(工程2) (フェイスプレートのベーリング) フェイスプレートに吸着された水、酸素CO、CO₂、水素等を除く工程であり、400°Cで10分、真空中でベーリングした。尚、(工程6)のリアプレートと温度を揃えるため400°Cで保持した。尚、装置内の真空度は、 1×10^{-6} Paであった。

【0283】リアプレートの作成工程

(工程3) (リアプレート(本実施例では、電子源基板)の形成) 実施例7(a)～(i)の工程と同様。

【0284】本工程で、電子源基板上に、単純マトリクス配線に接続された素子電極間に導電性膜、および有機材料が積層された状態である。尚、工程1を終えたリアプレートは、図19の装置のロード室に投入される。ロード室は、複数枚のリアプレートを真空中で保存する。

【0285】(工程4)：(リアプレートベーリング) リアプレートに吸着された水、酸素、CO、CO₂、水素等を除く工程であり、200°Cで1時間、真空中でベーリングした。尚、装置内の真空度は 1×10^{-5} Paで

10
20
20

40

50

あった。

【0286】(工程5) (フォーミング、炭素化工程) まず、実施例7と同様にフォーミングをおこなった。つづいて、炭素化工程をおこなった。尚、本工程は、同一のチャンバー内でおこなった。また、基板を全体加熱で200°Cとした。また、ここで、炭素化工程終了後、電子電流の検査を行ない、電子源基板の検査とした。

【0287】(工程6)：(安定化、封着工程) 酸素/N₂ = 1:4の混合ガスを1Paで導入し、440°Cで、加熱10分間行なった。また、この温度を保持した。次に、(工程2)を終えたフェイスプレートを(安定化、封着室)に搬送し、フェイスプレートとリアプレートの位置合わせを行ない、加圧しながら、リアプレート、フェイスプレートを接着した。尚、導入ガスは、フリットに残留するバインダーを除去するため、封着時も残留させたが、その後排気し、チャンバー内圧力が、 10^{-7} Paになったとき、封着した。>。

【0288】(工程7) (徐冷工程) 工程6で形成した表示パネルを、ここで、室温まで徐冷した後、徐冷室から取り出した。

【0289】(工程8) ここで、表示パネル内の真空度を維持するために、ゲッタをフラッシュした。

【0290】(工程9) こうして作成した表示パネルを電気検査した。

【0291】(工程10) 次に、工程9での良品を、実施例7の駆動回路等を実装し、画像形成装置を作成した。

【0292】こうして作成された画像形成装置によって、実施例7と同様に画像表示を行なったところ、画像表示がされた。

【0293】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、電子放出素子の製造方法において、有機材料の塗布工程及び炭素化工程からなる活性化工程を有するため、電子放出特性に優れた安定な特性を有する表面伝導型電子放出素子を、容易な工程で作成することができた。更に、触媒性金属を用いれば、一層良質の炭素を形成できる。

【0294】また、反応性ガス中で加熱を行なう本発明の電子放出素子の安定化工程は、前記活性化工程を行なった後に行なわれ、前記活性化工程での中間生成物と炭素化物間の反応性ガスに対する耐性の差を利用するので、中間生成物は、容易に低温で取り除かれ、しかも、活性化工程で著しく改善された表面伝導型電子放出素子の特性を保存するものである。従って、従来の安定化工程での前述の問題点が解決され、放電の抑止、電子放出特性の安定化がなされる。

【0295】従って、電子放出素子を複数配列した電子源、あるいは、画像形成装置においては、従来の活性化工程の制御性に比べ、制御が容易な活性化工程であるため、その特性のばらつき等が抑制される。

【0296】また、電子源基板の製造工程、その検査、フェイスプレートの製造工程、その検査、電子源基板と画像形成部材を有するフェイスプレートとで真空外囲器を組み立てる工程を有する本発明の画像形成装置の製造方法によれば、電子源とフェイスプレートの検査された良品のみで後工程の組み立てを行うことができるために、画像形成装置を、安価に製造できる。

【0297】また、予め、電子源基板より、活性化工程で生じた中間生成物が除かれているので、電子源の基板、蛍光体を有するフェイスプレート等を封着し組み立てる工程においては、水、酸素、CO、CO₂、水素等の除去が主体となるため、容易に、安定な画像形成装置を製造できる。

【0298】上述の画像形成装置の製造方法を、脱ガスした各部材への水、酸素、水素、CO、CO₂等の再吸着による汚染がない様に、画像形成装置の製造全体を、各工程毎に大気中に取り出すことなく、一貫した製造装置とすることで、>安定に、歩留まりの高い画像形成装置を実現できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面図(a)及び模式的断面図(b)である。

【図2】本発明の表面伝導型電子放出素子の製造方法を示す製造フロー図である。

【図3】本発明の表面伝導型電子放出素子の製造時の活性化工程に用いられる電圧波形の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の製造方法の安定化工程の原理を示す図であり、有機材料の中間生成物、炭素化物と反応ガスとの反応率の関係を示す図である。

【図5】本発明の画像形成装置の製造方法の一例を示す製造フロー図である。

【図6】実施例1の製造工程図である。

【図7】測定評価機能を備えた真空処理装置の一例を示す模式図である。

【図8】実施例1で形成した表面伝導型電子放出素子の構造を示す模式図である。

【図9】実施例2の表面伝導型電子放出素子についての放出電流I_e、電子電流I_fと電子電圧V_fの関係の一例を示すグラフである。

【図10】実施例2で形成した表面伝導型電子放出素子の構造を示す模式図である。

【図11】実施例6における本発明を適用可能な単純マトリクス配置した電子源の一例を示す平面図である。

10

【図12】実施例6における本発明を適用可能な単純マトリクス配置した電子源の一例を示す断面図である。

【図13】実施例6の製造工程図である。

【図14】実施例6の製造工程図である。

【図15】実施例6の製造工程図である。

【図16】本発明を適用可能な画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

【図17】画像形成装置にNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行なうための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【図18】実施例8での画像形成装置の製造フロー図である。

【図19】実施例8で用いた製造装置の模式図である。

【図20】従来の表面伝導型電子放出素子の一例を示す模式図である。

【図21】実施例1で形成した比較例の表面伝導型電子放出素子の構造を示す模式図である。

【図22】実施例2で形成した比較例の表面伝導型電子放出素子の構造を示す模式図である。

20 【符号の説明】

1 基板

2, 3 素子電極

4 導電性膜

5 電子放出部

7 0 素子電極2, 3間の導電性膜4を流れる素子電流I_fを測定するための電流計

7 1 電子放出素子に素子電圧V_fを印加するための電源

7 2 素子の電子放出部5より放出される放出電流I_eを測定するための電流計

7 3 アノード電極7 4に電圧を印加するための高圧電源

7 4 素子の電子放出部5より放出される放出電流I_eを捕捉するためのアノード電極

7 5 真空装置

7 6 排気ポンプ

7 7 安定化工程用のガスのポンベ

7 8 活性化工程用のアンプル

1 1 2 X方向配線(下配線)

1 1 3 Y方向配線(上配線)

1 1 0 表面伝導型電子放出素子

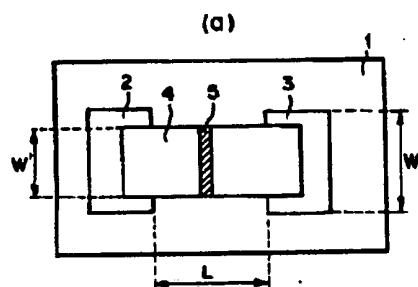
1 4 1 フェイスプレート

1 4 5 リアプレート

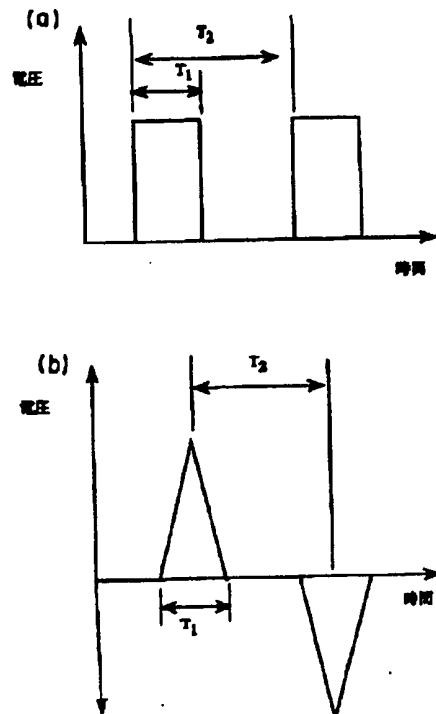
30

40

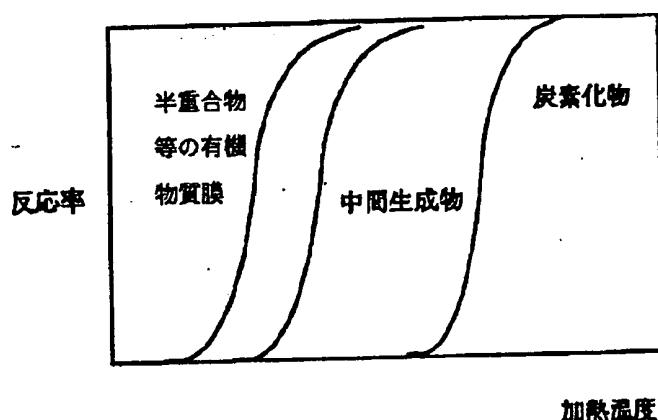
【図1】



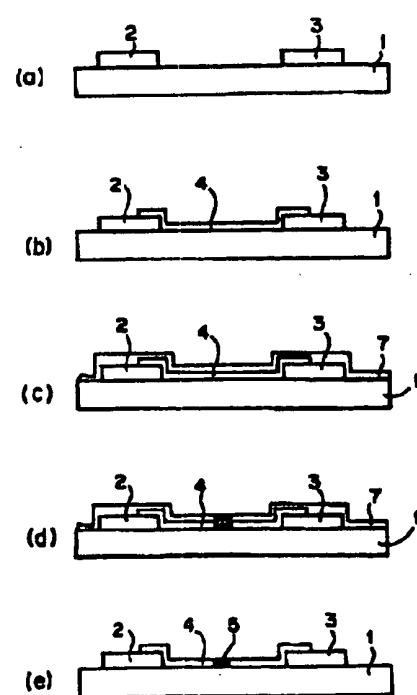
【図3】



【図4】



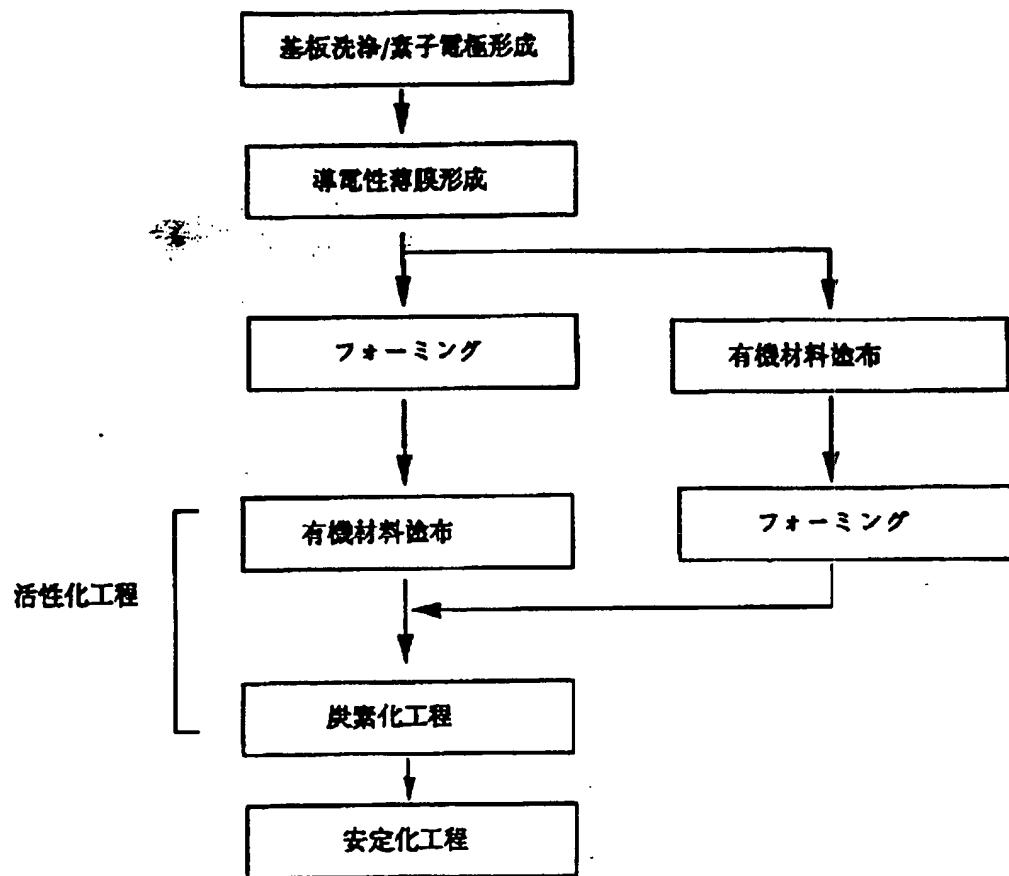
【図6】



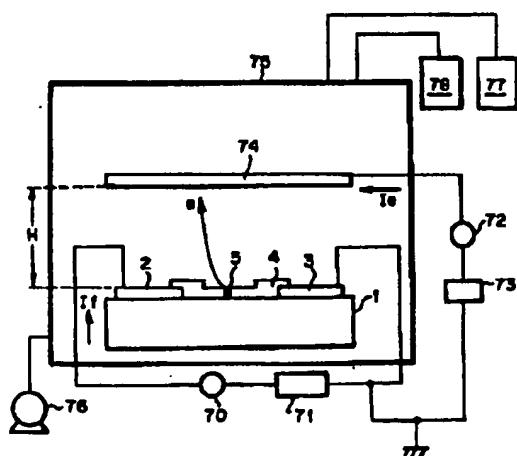
【図8】



[図2]



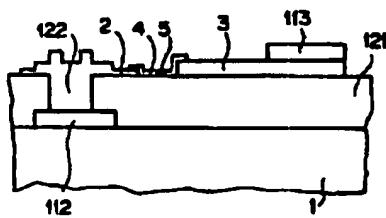
[27]



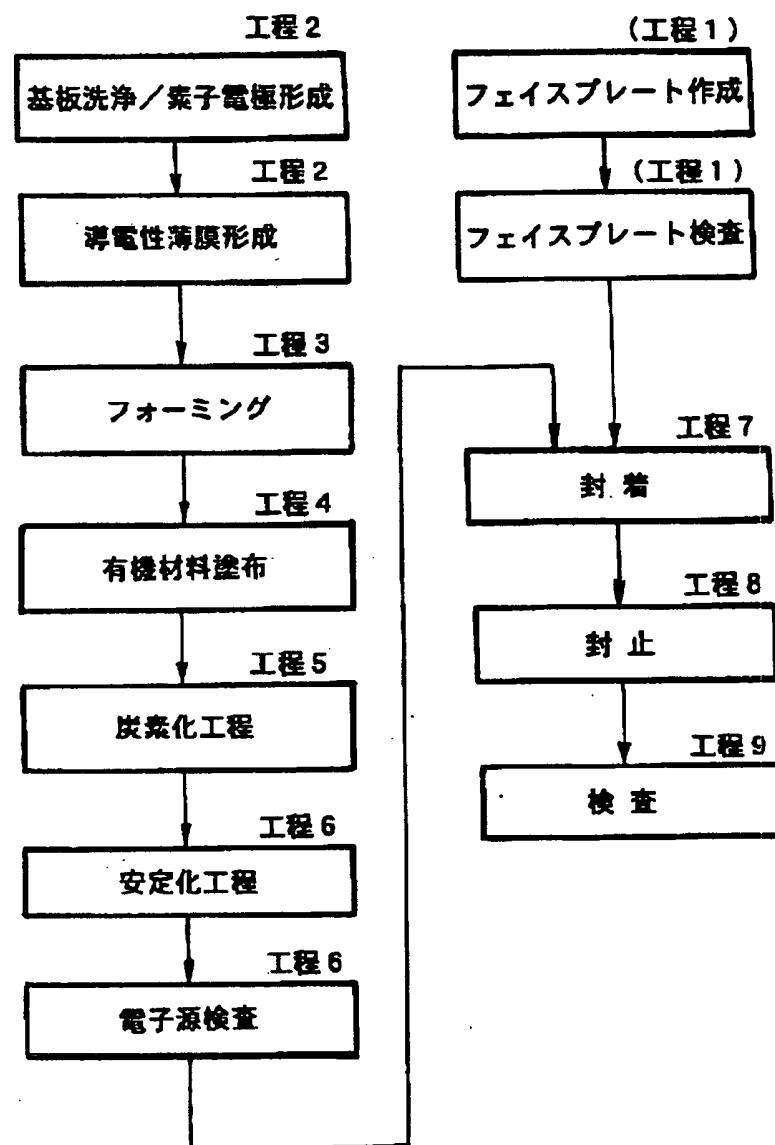
【図10】



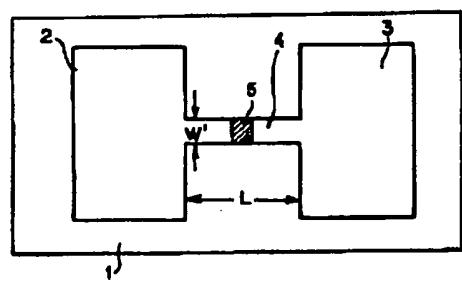
[图12]



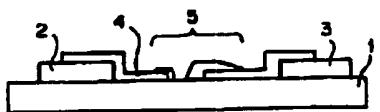
[5]



[图20]



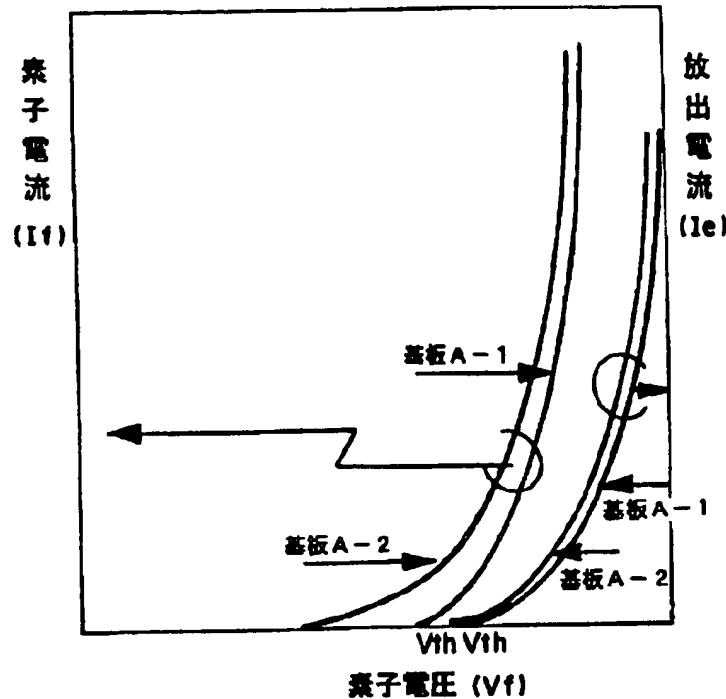
[図21]



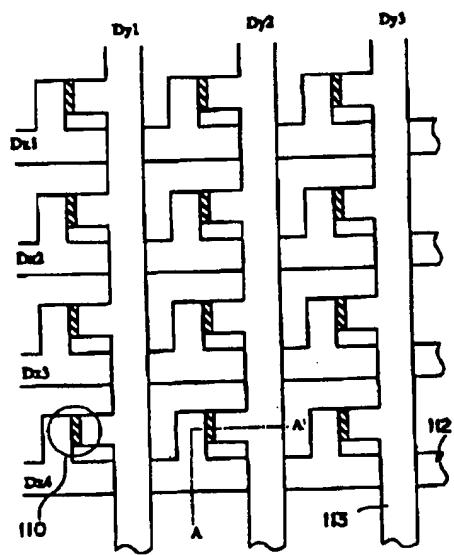
[図22]



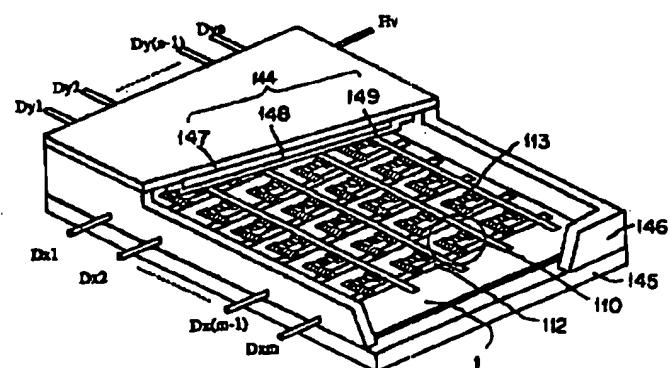
【図9】



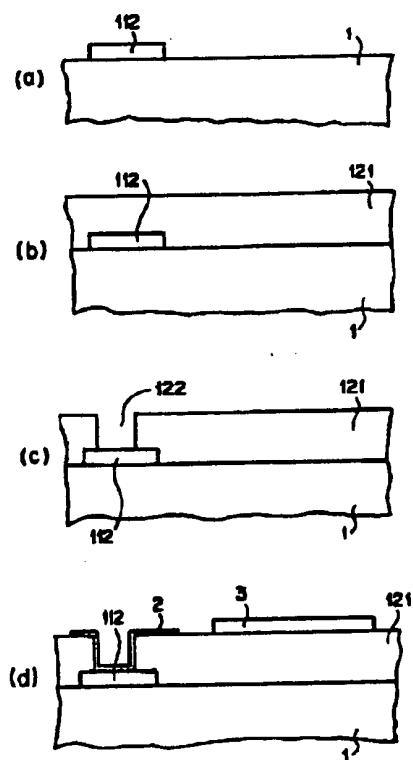
【図11】



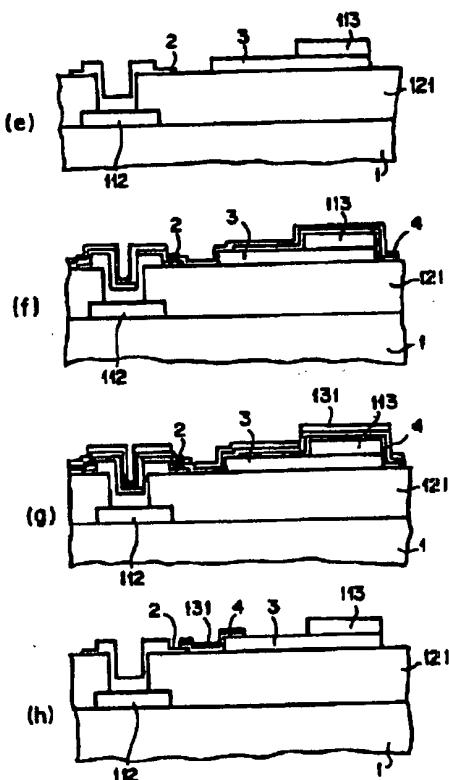
【図16】



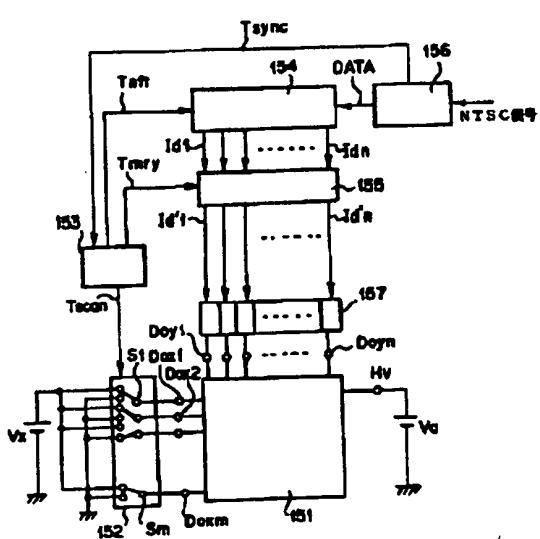
【図13】



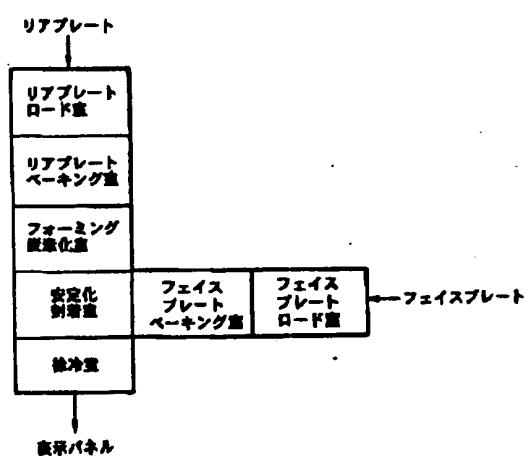
【図14】



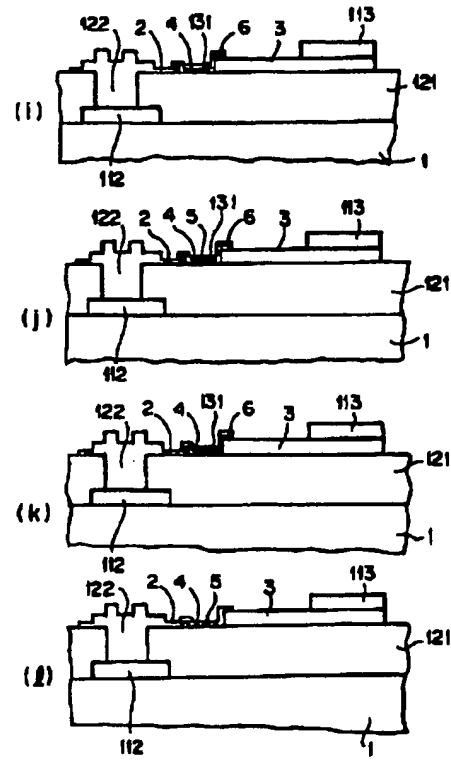
【図17】



【図19】



【図15】



【図18】

